

明 細 書

青色発光ポリマー、その製造方法およびそれを利用した発光素子
技術分野

- [0001] 本発明は、青色発光ポリマー、その製造方法およびそれを利用した発光素子に関し、さらに詳しくは、エネルギーを加えると高輝度でかつ長い発光時間で青色光を発することができる青色発光ポリマー、その製造方法及びそれを利用した発光素子に関する。

背景技術

- [0002] 従来、有機発光素子(有機EL素子とも称されている。)に利用可能な発光性有機化合物として、種々の低分子発光有機化合物が提案されている。
- [0003] 低分子発光有機化合物を有機EL素子に利用するためには、低分子発光有機化合物を蒸着すること、及びポリマー等の固定物質中に低分子発光有機化合物を分散させることのいずれかをしなければならない。したがって、低分子発光有機化合物を利用する有機発光素子は、その製造工程として蒸着工程又は低分子発光有機化合物を含有する高分子溶液を塗布して高分子膜を形成する高分子膜形成工程が必要である。一般的には蒸着工程より高分子膜形成工程のほうが、簡易である。
- [0004] ところで、青色発光が可能で、しかも発光時間を長くすることができ、さらに、耐久性に優れた発光ポリマーは、未だ開発されていないのが現状である。

発明の開示

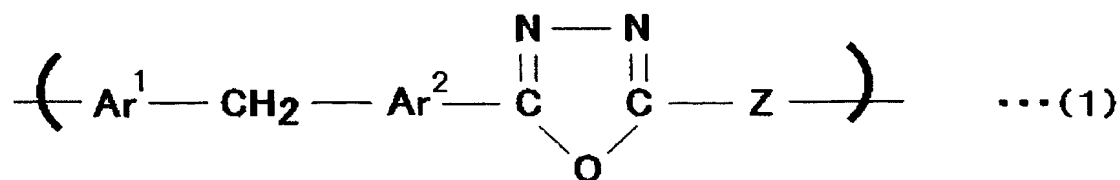
発明が解決しようとする課題

- [0005] この発明の目的は、高い発光輝度を確保でき、長時間にわたる発光を実現することができ、なおかつ耐久性に優れた青色発光ポリマー、その製造方法およびそれを利用した発光素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

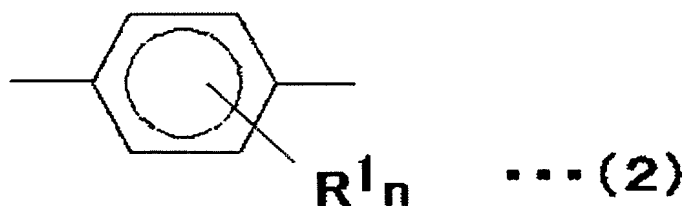
- [0006] 前記課題を解決するための第一の手段は、以下の一般式(1)で示される繰り返し単位からなることを特徴とする青色発光ポリマーである。

[0007] [化1]



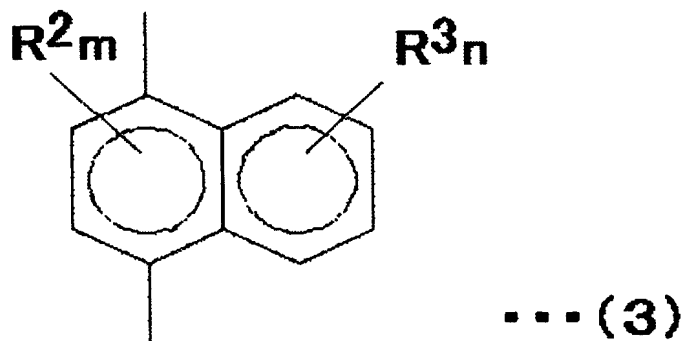
[0008] (ただし、式中、 Ar^1 および Ar^2 は、以下の一般式(2)～(5)で示される基を示す。また、 Z は、単結合または以下の式(6)で示される基を示す。 Ar^1 および Ar^2 は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

[0009] [化2]



[0010] (ただし、式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。また、式中、 n は、1～4の整数を示す。)

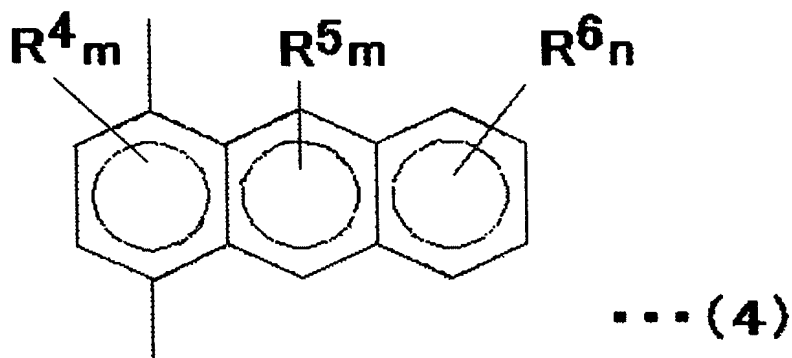
[0011] [化3]



[0012] (ただし、式中、 R^2 および R^3 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～

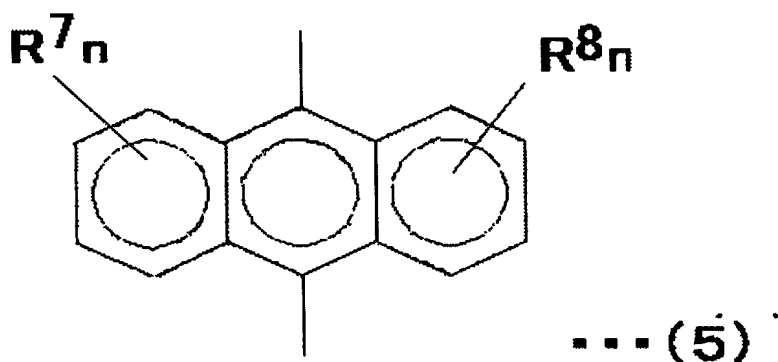
5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。前記 R^2 および R^3 は、互いに同一であっても相違していてもよい。また、式中、 m は、1または2の整数を、 n は、前記と同様の意味を示す。)

[0013] [化4]



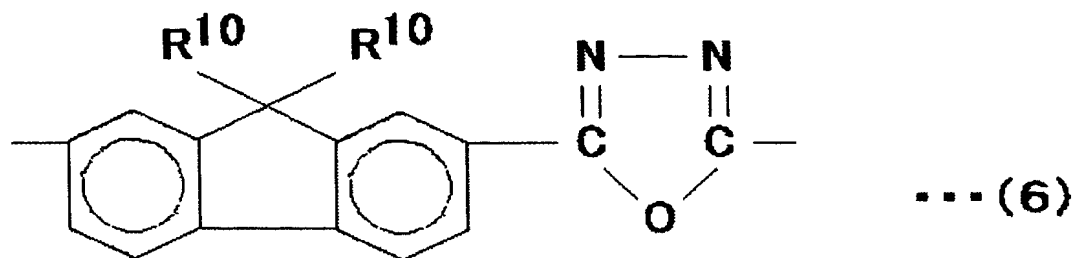
[0014] (ただし、式中、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。前記 R^4 、 R^5 および R^6 は、互いに同一であっても相違していてもよい。また、式中、 m および n は、前記と同様の意味を示す。)

[0015] [化5]



[0016] (ただし、式中、 R^7 および R^8 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。前記 R^7 および R^8 は、互いに同一であっても相違していてもよい。また、式中、 n は、前記と同様の意味を示す。)

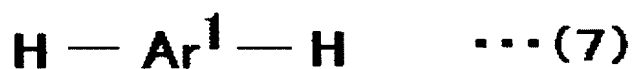
[0017] [化6]



[0018] (ただし、式中R¹⁰は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。前記R¹⁰は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

第二の手段は、以下の式(7)で示される芳香族環式化合物と以下の式(8)で示される芳香族ハロゲン化合物とを脱ハロゲン化水素反応して得られる化合物を、アセチル化し、次いで、酸化して得た化合物を加水分解して得られる以下の式(9)で示されるジカルボン酸化合物とヒドラジニウム塩とを反応させて重縮合させることを特徴とする前記一般式(1)で示される繰り返し単位からなる青色発光ポリマーの製造方法である。

[0019] [化7]



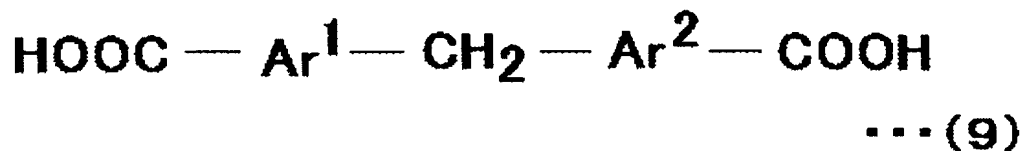
[0020] (ただし、式中、Ar¹は、前記第一の手段1におけるのと同様の意味を示す。)

[0021] [化8]



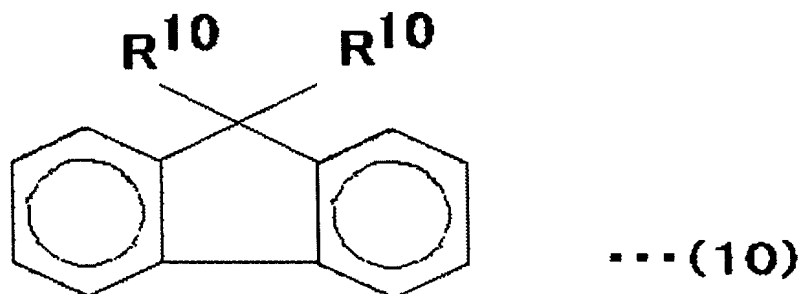
[0022] (ただし、式中、Ar²は、前記第一の手段におけるのと同様の意味を示し、Xは、ハロゲン原子を示す。)

[0023] [化9]



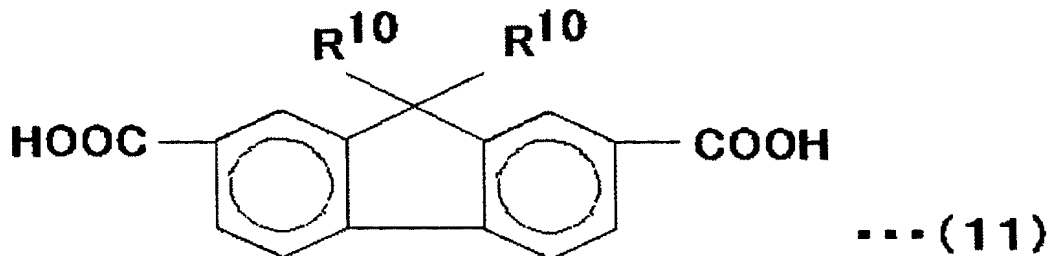
[0024] 第三の手段は、以下の式(10)で示されるフルオレン化合物をアセチル化し、次いで、酸化して得た化合物を加水分解して得られる以下の式(11)で示される化合物と前記式(9)で示される化合物とを、ヒドラジニウム塩の存在下で反応させて縮重合させて得ることを特徴とする前記一般式(1)に記載の青色発光ポリマーの製造方法である。

[0025] [化10]



[0026] (ただし、式中 R^{10} は、水素原子または炭素数1〜10のアルキル基を示す。前記 R^{10} は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

[0027] [化11]



[0028] 第四の手段は、一対の電極間に、前記一般式(1)で示される繰り返し単位からなる青色発光ポリマーを含有する発光層を有してなることを特徴とする発光素子である。
発明の効果

[0029] 本発明により、高い発光輝度を確保でき、長時間にわたる発光を実現することができる青色発光ポリマー、その製造方法およびそれを利用した発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0030] [図1]図1は、この発明に係る一例としての発光素子を示す説明図である。
- [図2]図2は、この発明に係る他の例としての発光素子を示す説明図である。
- [図3]図3は、この発明に係るその他の例としての発光素子を示す説明図である。
- [図4]図4は、この発明に係る更に他の例としての発光素子を示す説明図である。
- [図5]図5は、実施例1における脱ハロゲン化水素反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャートである。
- [図6]図6は、実施例1における脱ハロゲン化水素反応で得られた結晶のIRスペクトルチャートである。
- [図7]図7は、実施例1におけるアセチル化して得られた結晶のNMRスペクトルチャートである。
- [図8]図8は、実施例1におけるアセチル化して得られた結晶のIRスペクトルチャートである。
- [図9]図9は、実施例1における加水分解して得られた結晶のNMRスペクトルチャートである。
- [図10]図10は、実施例1における加水分解して得られた結晶のIRスペクトルチャートである。
- [図11]図11は、実施例1における重縮合反応で得られた薄膜のNMRスペクトルチャートである。
- [図12]図12は、実施例1における重縮合反応で得られた薄膜のIRスペクトルチャートである。
- [図13]図13は、実施例1で得られたポリマーの蛍光スペクトルを示すスペクトルチャートである。
- [図14]図14は、実施例2における重縮合反応で得られた薄膜のIRスペクトルチャートである。

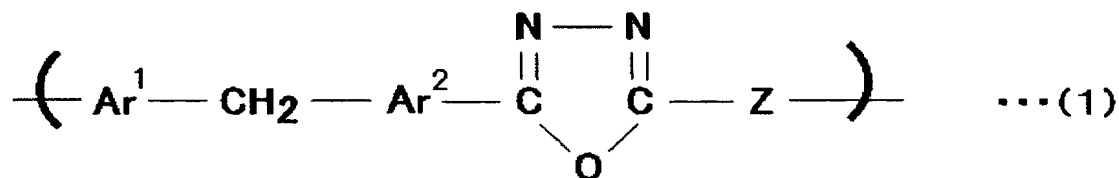
[図15]図15は、実施例2で得られたポリマーの蛍光スペクトルを示すスペクトルチャートである。

符号の説明

[0031] A, B, C…青色発光素子、1…基板、2…透明電極、3…発光層、4…電極層
発明を実施するための最良の形態

[0032] 本発明に係る青色発光ポリマーは、以下の一般式(1)で示される構造を有する。

[0033] [化12]



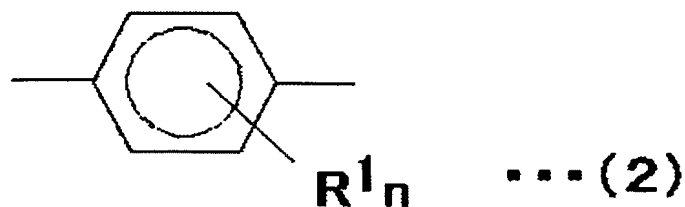
[0034] 前記青色発光ポリマーは、オキサジアゾール環、メチレン基、 Ar^1 、 Ar^2 およびZから形成される。

[0035] 前記オキサジアゾール環が有する二つ炭素原子のうち、一方は、前記 Ar^2 と結合し、他方は、Zを介し、他の繰り返し単位中の Ar^1 と結合する。

[0036] 前記 Ar^2 は、前記オキサジアゾール環と結合するとともに、メチレン基を介し、 Ar^1 と結合する。また、前記 Ar^1 は、他の繰り返し単位中のオキサジアゾール環が有する炭素原子と結合する。前記 Ar^1 および Ar^2 は、以下の一般式(2)～(5)のいずれかで示され、前記 Ar^1 および Ar^2 とは、互いに同一であっても相違していてもよい。

[0037] 前記 Ar^1 および Ar^2 としては、以下の一般式(2)で示される基を挙げることができる。

[0038] [化13]



[0039] 一般式(2)で示される基は、ベンゼン環を有し、このベンゼン環のパラ位の炭素原子のうち、一方は、オキサジアゾール環の炭素原子と結合し、他方は、メチレン基の炭素原子と結合する。また、ベンゼン環のその他の炭素原子は、R¹と結合する。

[0040] 前記R¹は、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、炭素数1〜5のアルコキシ基または炭素数6〜14のアリール基を示す。

[0041] 前記炭素数1〜10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基等の1〜5個の、好ましくは1〜3個の炭素を有するアルキル基が好ましい。

[0042] また、前記炭素数1〜10のアルキル基は、水素原子に代えてフッ素原子を有する基、即ちフッ素原子含有アルキル基であってもよい。

[0043] 前記炭素数1〜10のフッ素原子含有アルキル基としては、炭素数1〜3個のフッ素原子を有するアルキル基が好ましく、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2-トリフルオロエチル基、1,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、1,1-ジフルオロプロピル基、1,2-ジフルオロプロピル基、1,3-ジフルオロプロピル基、2,2-ジフルオロプロピル基、1,1,1-ト

リフルオロプロピル基、1,1,2-トリフルオロプロピル基、1,2,3-トリフルオロプロピル基、1,2,2-トリフルオロプロピル基、1,3,3-トリフルオロプロピル基等を挙げることができる、

前記炭素数1〜5のアルコキシ基としては、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基等を挙げることができる。

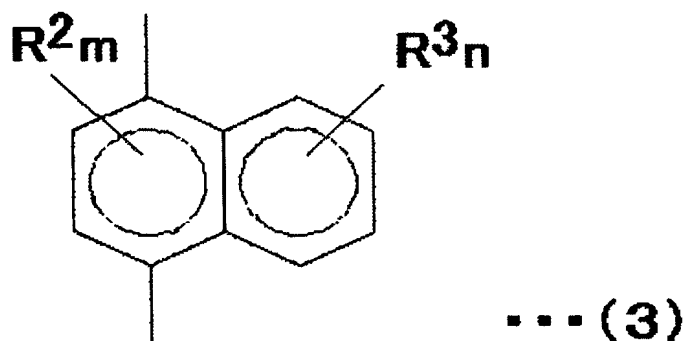
[0044] 前記炭素数6〜14のアリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基等を挙げることができる。

[0045] 前記ベンゼン環が有する四つの R^1 は、互いに同一の基であっても相違した基であってもよい。

[0046] なお、前記式(2)におけるnは、1〜4の整数を示す。

[0047] 前記 Ar^1 および Ar^2 としては、以下の一般式(3)で示される基を挙げることができる。

[0048] [化14]



[0049] 一般式(3)で示される基は、ナフタレン環を有し、このナフタレン環の1位および4位の炭素原子のうち、一方は、オキサジアゾール環の炭素原子と結合し、他方は、メチレン基の炭素原子と結合する。また、ナフタレン環のその他の炭素原子は、 R^2 または四つの R^3 と結合する。

[0050] 前記 R^2 および R^3 は、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、炭素数1〜5のアルコキシ基または炭素数6〜14のアリール基を示す。

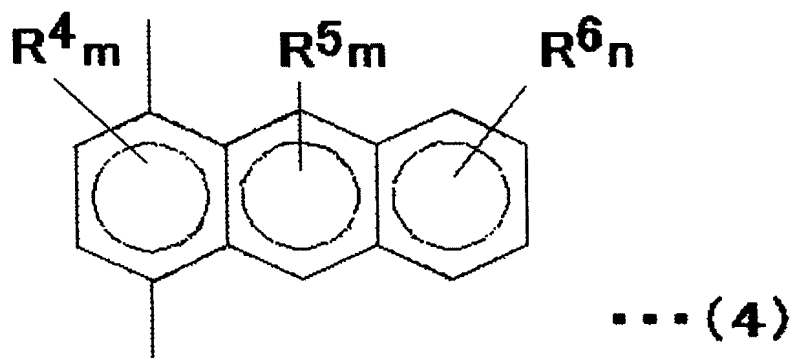
[0051] 前記アルキル基、アルコキシ基およびアリール基は前記のとおりである。

[0052] 前記ナフタレン環が有する二つの R^2 および四つの R^3 は、互いに同一の基であっても相違した基であってもよい。

[0053] なお、前記式(3)における m は、1または2の整数を示し、 n は、前記のとおりである。

[0054] 前記 Ar^1 および Ar^2 としては、以下の一般式(4)で示される基を挙げることができる。

[0055] [化15]



[0056] 一般式(4)で示される基は、アントラセン環を有し、このアントラセン環の1位および4位の炭素原子のうち、一方は、オキサジアゾール環の炭素原子と結合し、他方は、メチレン基の炭素原子と結合する。また、前記アントラセン環のその他の炭素原子は、 R^4 、 R^5 または R^6 と結合する。

[0057] 前記 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。

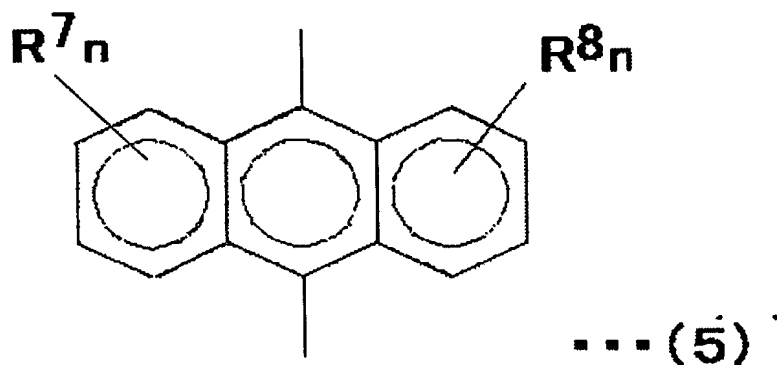
[0058] 前記アルキル基、アルコキシ基およびアリール基は前記のとおりである。

[0059] 前記アントラセン環が有する二つの R^4 および R^5 ならびに四つの R^6 は、互いに同一の基であっても相違した基であってもよい。

[0060] なお、前記式(4)における m および n は、前記のとおりである。

[0061] 前記 Ar^1 および Ar^2 としては、以下の一般式(5)で示される基を挙げることができる。

[0062] [化16]



[0063] 一般式(5)で示される基は、アントラセン環を有し、このアントラセン環の5位および10位の炭素原子のうち、一方は、オキサジアゾール環の炭素原子と結合し、他方は、メチレン基の炭素原子と結合する。また、前記アントラセン環のその他の炭素原子は、 R^7 または R^8 と結合する。

[0064] 前記 R^7 および R^8 は、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、炭素数1〜5のアルコキシ基または炭素数6〜14のアリール基を示す。

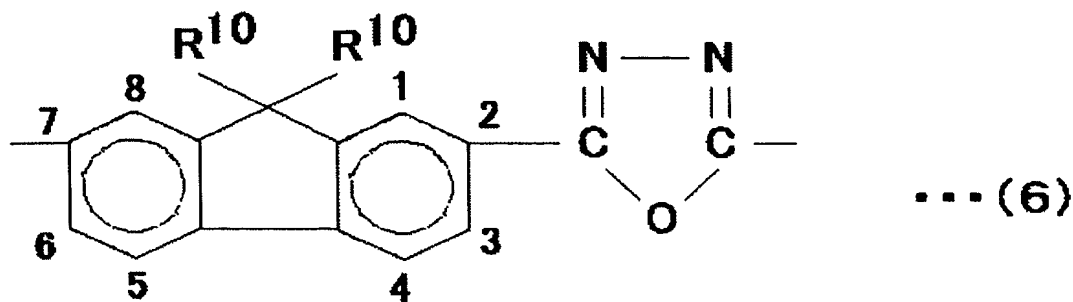
[0065] 前記アルキル基、アルコキシ基およびアリール基は、前記のとおりである。

[0066] 前記アントラセン環が有する二つの R^7 および R^8 は、互いに同一の基であっても相違した基であってもよい。

[0067] なお、前記式(4)におけるmおよびnは、前記のとおりである。

[0068] 前記式(1)におけるZは、単結合または以下の式(6)で示される基を表す。

[0069] [化17]



[0070] 前記式(6)で示される基は、フルオレンとオキサジアゾール環とからなる。

- [0071] 前記フルオレンにおける2位の炭素原子が、前記オキサジアゾール環中の炭素原子と結合し、7位の炭素原子が、前記式(1)における Ar^2 中の炭素原子と結合する。また、前記オキサジアゾール環中の、前記フルオレンと結合する炭素原子と異なる炭素原子が、他の繰り返し単位中の Ar^1 と結合する。
- [0072] 前記式(6)における R^{10} は、水素原子または炭素数1〜10のアルキル基を示す。
- [0073] 前記炭素数1〜10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基等の1〜5個の、好ましくは1〜3の炭素を有するアルキル基が好ましい。
- [0074] また、前記炭素数1〜10のアルキル基は、水素原子に代えてフッ素原子を有することもできる。
- [0075] フッ素原子を有してなる前記炭素数1〜10のアルキル基としては、炭素数1〜3個のフッ素原子を有するアルキル基が好ましく、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2-トリフルオロエチル基、1,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、1,1-ジフルオロプロピル基、1,2-ジフルオロプロピル基、1,3-ジフルオロプロピル基、2,2-ジフルオロプロピル基、1,1,1-トリフルオロプロピル基、1,1,2-トリフルオロプロピル基、1,2,3-トリフルオロプロピル基、1,2,2-トリフルオロプロピル基、1,3,3-トリフルオロプロピル基等を挙げることができる。
- 本発明に係る青色発光ポリマーは、その平均分子量が、10000〜500000、特に20000〜300000であるのが好ましい。
- [0076] 一般式(1)で示される繰り返し単位は、大きな π 電子雲を持つオキサジアゾール環を有していることから、繰り返し単位において、 π 電子雲は、その密度が高くなり、より

安定化するので、僅かのエネルギーにより青色発光が容易になるものと推察される。この発明に係る青色発光ポリマーは、大きな π 電子雲を持つオキサジアゾール環の炭素に Ar^1 および Ar^2 で示される基が結合した構造の繰り返し単位を有することに特徴付けられる。この青色発光ポリマーは、主鎖中に芳香環とオキサジアゾール環とを有した繰り返し単位を有するので、化学的に安定となり、過酷な使用条件下においても、劣化しないという特異性を発揮する。

[0077] 本発明に係る青色発光ポリマーは、次のようにして製造することができる。

[0078] すなわち、出発物質である以下の式(7)で示される芳香族環式化合物と以下の式(8)で示される芳香族ハロゲン化合物とを溶媒中で加熱することにより脱ハロゲン化水素反応をさせる。

[0079] [化18]



[0080] 前記式(7)における Ar^1 は、前記と同様の意味を示す。

[0081] [化19]



[0082] 前記式(8)における Ar^2 は、前記と同様の意味を示し、また、Xは、ハロゲン原子を示す。前記ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、好ましいのは塩素原子である。

[0083] 前記芳香族環式化合物としては、ベンゼン、トルエン、o-ジメチルベンゼン、m-ジメチルベンゼン、p-ジメチルベンゼン、o-ジエチルベンゼン、m-ジエチルベンゼン、p-ジエチルベンゼン、ナフタレン、1,2-ジメチルナフタレン、1,3-ジメチルナフタレン、1,4-ジメチルナフタレン、1,2-ジエチルナフタレン、1,3-ジエチルナフタレン、1,4-ジエチルナフタレン、アントラセン等を挙げることができる。

[0084] 前記芳香族ハロゲン化合物としては、塩化ベンジル、1-クロロメチルナフタレン、2-クロロメチルナフタレン、1-クロロメチルアントラセン、2-クロロメチルアントラセン、5-ク

ロメチルアントラセン、臭化ベンジル、1-ブロモメチルナフタレン、2-ブロモメチルナフタレン、1-ブロモメチルアントラセン、2-ブロモメチルアントラセン、5-ブロモメチルアントラセン等を挙げることができる

前記溶媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機溶媒またはエタノール、メタノール、酢酸、無水酢酸、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトン、フタル酸、無水フタル酸、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、ピリジン、テトラヒドロフラン、DMF、DMA C等の有機溶媒を挙げることができる。

- [0085] なお、この反応においては、触媒を用いてもよい。
- [0086] 前記触媒としては、鉄、亜鉛、ニッケル、銅、白金、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム等を挙げることができる。
- [0087] 前記反応温度は、80〜100℃であればよく、特に、85〜95℃であるのが好ましい。
- [0088] 前記脱ハロゲン化水素反応により、以下の式(12)で示される化合物を得ることができる。
- [0089] [化20]

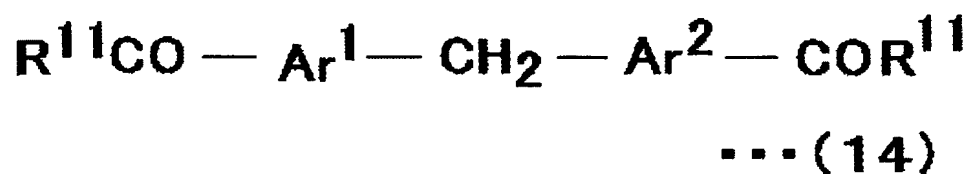


- [0090] 前記式(12)で示される化合物と以下の式(13)で示されるハロゲン化アシル化合物とを、溶媒中で加熱することによりアセチル化反応させる。
- [0091] [化21]



- [0092] 前記式(13)における R^{11} は、炭素数1〜5のアルキル基を示す。
- [0093] 前記炭素数1〜5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基等を挙げることができ、なかでも、炭素数1〜3のアルキル基が好ましい。

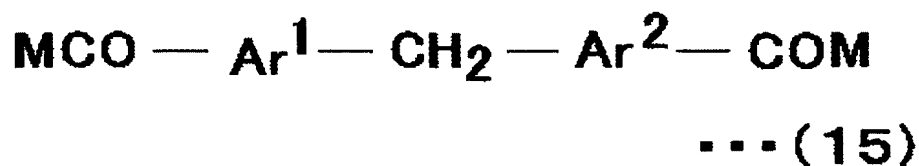
- [0094] 前記式(13)におけるXは、ハロゲン原子を示し、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、好ましいのは塩素原子である。
- [0095] 前記ハロゲン化アシル化合物としては、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブチリル、塩化イソブチリル、臭化アセチル、臭化プロピオニル、臭化ブチリル、臭化イソブチリル等を挙げることができる。
- [0096] 前記溶媒としては、硫化炭素、二硫化炭素等の無機溶媒、エタノール、メタノール、無水酢酸、無水フタル酸、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、アセトン、ベンゼン、トルエン、ピリジン、テトラヒドロフラン、DMF、DMAC等の有機溶媒を挙げることができる。
- [0097] この反応では、触媒を用いることができる。
- [0098] 前記触媒としては、塩化アルミニウム、塩化アンチモン、塩化鉛、塩化チタン、塩化ビスマス、塩化亜鉛等を挙げることができる。
- [0099] 前記反応温度は、20～50℃であればよく、特に、30～40℃であるのが好ましい。
- [0100] アセチル化反応することにより、以下の式(14)で示される化合物を得ることができる。
- [0101] [化22]



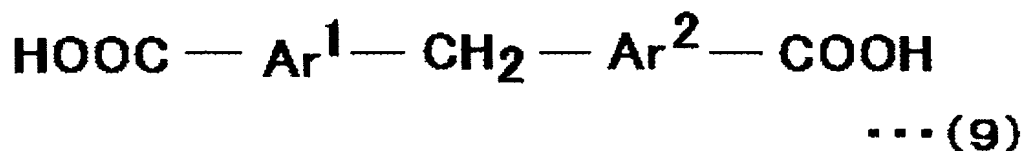
- [0102] 次いで、前記式(14)で示される化合物と酸化剤とを溶媒中で加熱することにより、酸化反応をさせる。
- [0103] 前記溶媒としては、ベンゼン、四塩化炭素、ヘキサン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等の無極性溶媒、メタノール、エタノール、ピリジン、テトラヒドロフラン、DMF、DMAC等の極性溶媒を挙げることができる。この酸化反応を行うときの溶媒は、前記アシル化反応を行うときの溶媒と同じであるのがこのましい。溶媒が同じであるとアシル化反応を行って生じた反応生成液に酸化剤を投入し、加熱することにより酸化

反応を直ちに行うことができるからである。

- [0104] 前記酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等を挙げることができる。
- [0105] 前記反応温度は、40～80℃であればよく、特に、60～70℃であるのが好ましい。
- [0106] この反応により、以下の式(15)で示されるカルボニル化合物を得ることができる。
- [0107] [化23]



- [0108] 前記式(15)におけるMは、前記酸化剤由来の元素を示し、ナトリウム、カリウムを挙げることができる。
- [0109] 前記式(15)で示される化合物を酸またはアルカリの存在下で加水分解させることにより、以下の式(9)で示されるジカルボン酸化合物を得ることができる。
- [0110] [化24]



- [0111] 前記酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等を挙げることができ、前記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等を挙げることができる。
- [0112] 次いで、前記ジカルボン酸化合物、ヒドラジニウム塩および脱水剤を加熱することにより、重縮合反応をさせる。
- [0113] 前記脱水剤としては、硫酸、塩化亜鉛、無水リン酸、ホウ酸、シュウ酸、ポリリン酸等を挙げることができる。
- [0114] 前記ヒドラジニウム塩としては、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン等を挙げることができる。

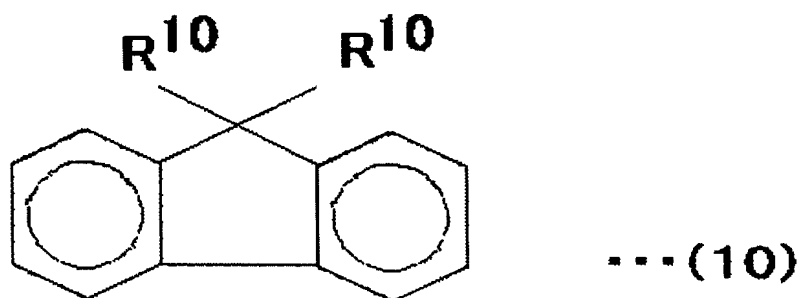
[0115] 前記反応温度は、100～150℃であればよく、特に、110～130℃であるのが好ましい。

[0116] この反応により、本発明に係る前記式(1)で示される青色発光ポリマーを得ることができる。

[0117] また、本発明に係る青色発光ポリマーは、次のようにして製造することもできる。

[0118] 以下の式(10)で支援されるフルオレンと以下の式(13)で示されるハロゲン化アシル化合物とを、溶媒中で加熱することによりアセチル化反応させる。

[0119] [化25]



[0120] 前記式(10)における R^{10} は、水素原子または炭素数1～10、好ましくは炭素数1～5、さらに好ましくは炭素数1～3のアルキル基を示し、前記アルキル基は、前記のとおりである。

[0121] [化26]

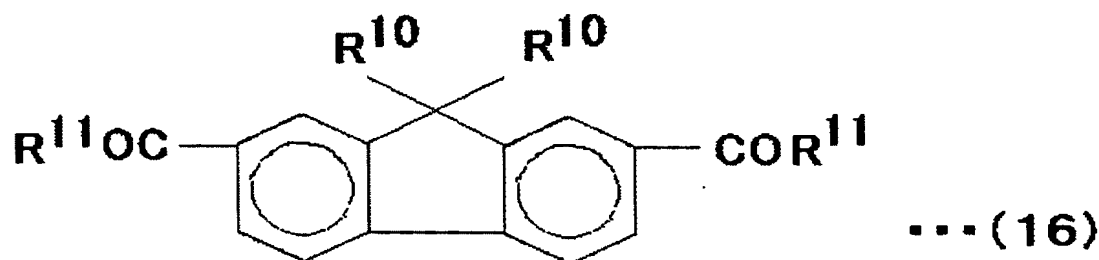


[0122] 前記式(13)における R^{11} は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示す。

[0123] 前記炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基等を挙げることができ、なかでも、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

[0124] 前記式(13)におけるXは、ハロゲン原子を示し、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、好ましいのは塩素原子である。

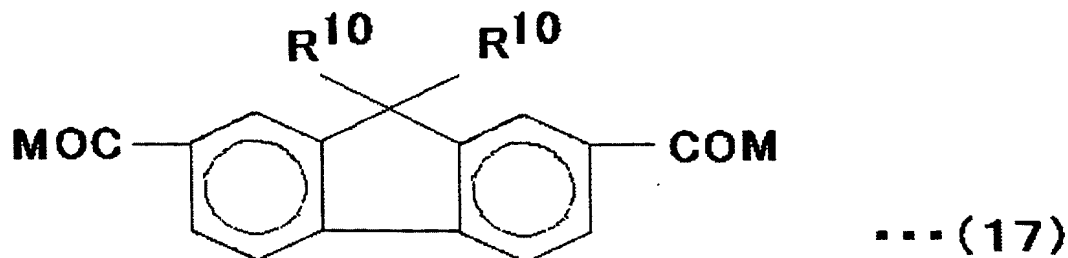
- [0125] 前記ハロゲン化アシル化合物としては、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブチリル、塩化イソブチリル、臭化アセチル、臭化プロピオニル、臭化ブチリル、臭化イソブチリル等を挙げることができ、好ましいのは塩化アシル化合物であり、さらに好ましいのはアシル基の炭素数が1～3である塩化アシル化合物である。
- [0126] 前記溶媒としては、硫化炭素、二硫化炭素等の無機溶媒またはエタノール、メタノール、無水酢酸、無水フタル酸、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、アセトン、ベンゼン、トルエン、ピリジン、テトラヒドロフラン、DMF、DMAC等の有機溶媒を挙げることができる。
- [0127] この反応では、触媒を用いることができる。
- [0128] 前記触媒としては、塩化アルミニウム、塩化アンチモン、塩化鉛、塩化チタン、塩化ビスマス、塩化亜鉛等を挙げることができる。
- [0129] 前記反応温度は、20～50℃であればよく、特に、30～40℃であるのが好ましい。
- [0130] アセチル化反応することにより、以下の式(16)で示される化合物を得ることができる。
- [0131] [化27]



- [0132] 次いで、前記式(16)で示される化合物と酸化剤とを溶媒中で加熱することにより、酸化反応をさせる。
- [0133] 前記溶媒としては、ベンゼン、四塩化炭素、ヘキサン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等の無極性溶媒、メタノール、エタノール、ピリジン、テトラヒドロフラン、DMF、DMAC等の極性溶媒を挙げることができる。
- [0134] 前記酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等を挙げることができる。
- [0135] 前記反応温度は、40～80℃であればよく、特に、60～70℃であるのが好ましい。

[0136] この反応により、以下の式(17)で示されるカルボニル化合物を得ることができる。

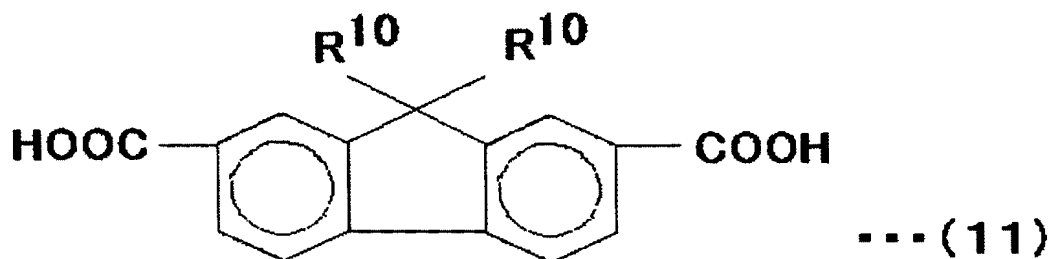
[0137] [化28]



[0138] 前記式(17)におけるMは、前記酸化剤由来の元素を示し、ナトリウム、カリウムを挙げることができる。

[0139] 前記式(17)で示される化合物を酸またはアルカリの存在下で加水分解させることにより、以下の式(11)で示されるジカルボン酸化合物を得ることができる。

[0140] [化29]



[0141] 前記酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等を挙げることができ、前記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等を挙げることができる。

[0142] 次に、前記ジカルボン酸化合物、ヒドラジニウム塩および脱水剤を加熱することにより、重縮合反応をさせる。

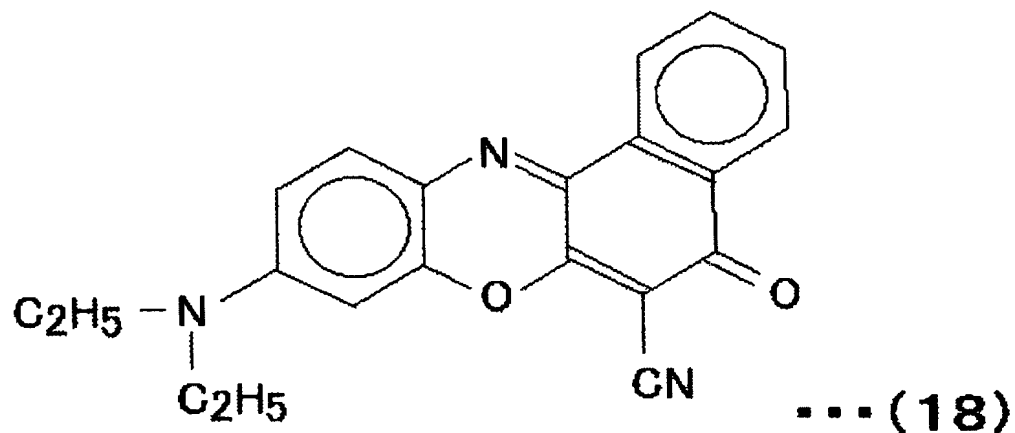
[0143] 前記脱水剤としては、硫酸、塩化亜鉛、無水リン酸、ホウ酸、シュウ酸、ポリリン酸等を挙げることができる。

[0144] 前記ヒドラジニウム塩としては、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン等を挙げることができる。

[0145] 前記反応温度は、100～150℃であればよく、特に、110～130℃であるのが好ましい。

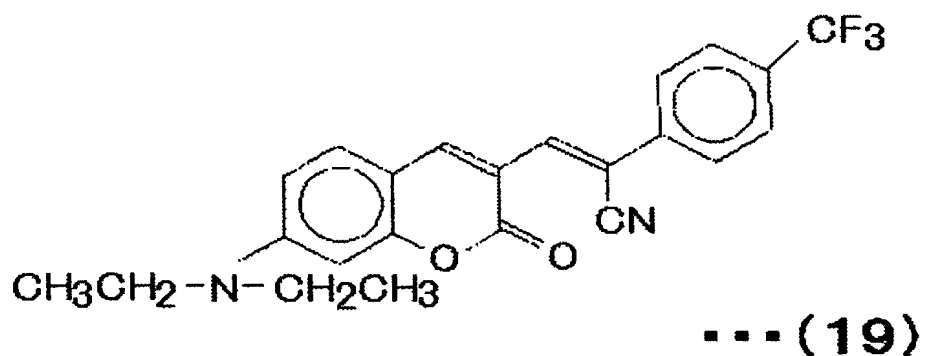
- [0146] この反応により、本発明に係る前記式(1)で示される青色発光ポリマーを得ることができる。
- [0147] 以下にこの発明に係る青色発光ポリマーを用いた発光素子について説明する。
- [0148] 図1は、一層型有機EL素子でもある発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、発光材料を含有する発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。
- [0149] 図1に示される発光素子は、その発光層3にこの発明に係る青色発光ポリマー、赤色発光化合物、及び緑色発光化合物をバランス良く含有していると、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、白色に発光する。白色発光させるためにこの発光層3に含有されるところの、この発明に係る青色発光ポリマー、赤色発光化合物、及び緑色発光化合物の全含有量及び各含有量比は、各発光化合物の種類に応じて相違し、具体的には各発光化合物の種類に応じて適宜に決定される。またこの発光素子を青色に発光させることを企図するのであれば、この発光層3にはこの発明に係る青色発光ポリマーを含有させるのがよい。また、この発光素子で白色及び青色以外の任意の色の光を発光させることを企図するのであれば、この発明に係る青色発光ポリマー、赤色発光化合物、及び緑色発光化合物の全含有量及び各含有量比を適宜に変更するのがよい。例えば、この発明に係る青色発光ポリマーを用いた発光素子を白色に発光させるには、発光層における青色発光ポリマーと赤色発光化合物と緑色発光化合物との配合割合は、通常、重量比で、5ー200:10ー100:50ー20000であり、好ましくは10ー100:50ー500:100ー10000である。
- [0150] 前記赤色発光化合物としては、以下の式(18)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物が好適である。

[0151] [化30]



[0152] 前記緑色発光化合物としては、クマリン系緑色発光化合物、インドフェノール系緑色発光化合物及びインジゴ系緑色発光化合物を挙げることができ、なかでも、以下の式(19)で示されるクマリン系緑色発光化合物が好適である。

[0153] [化31]



[0154] 発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

[0155] 図1に示される発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面白色発光素子、及び大面積天井面白色発光素子等の面状発光照明装置とすることができる。つまり、この発光素子は、従

来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面を、この発明に係る発光素子を使用して面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができて視認性が良好である広告装置、信号機、道路標識装置及び発光掲示板等の光源に使用されることもできる。しかも、この発光素子Aは、特定の化学構造を有する青色発光ポリマーを発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

[0156] 上述したことから理解されるように、発光素子Aにおける発光層に、この発明に係る青色発光ポリマーが含有されていて、赤色発光化合物及び緑色発光化合物が含有されていないときには、この発光素子Aは鮮やかな青色に発光する。

[0157] また、この発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

[0158] 基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板1として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。

[0159] この基板1が不透明であるときには、発光層に、赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光ポリマーを含有する発光素子は、基板1とは反対側に白色光を照射することができる片面照明装置である。また、この基板1が透明であるときには、発光素子の基板1側及びその反対側の面から、白色光を照射することができる両面照明装置である。

[0160] 前記透明電極2としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することによ

り陽極として作用して前記発光層3にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、透明電極2は、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

- [0161] この透明電極2は、前記基板1上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。
- [0162] なお、基板が不透明部材で形成されるときには、基板上に形成される電極は透明電極である必要はない。
- [0163] 発光層3は、青色を発光させるときにはこの発明に係る青色発光ポリマーを含有し、また、白色を発光させるときには赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光ポリマーを含有する層であり、また、この発明に係る青色発光ポリマー、又は赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光ポリマーを前記透明電極2上に形成することができる。
- [0164] 青色発光ポリマーを前記透明電極2上に形成する方法としては、この青色発光ポリマーを適宜の溶媒に溶解して透明電極状に塗布する方法を挙げることができる。塗布法としては、スピナー法、刷毛塗り法等を挙げることができる。
- [0165] 前記発光層3の厚みは、通常30〜500nm、好ましくは100〜300nmである。発光層3の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、発光層3の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。
- [0166] 前記電極層4は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、 MgAg 、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層4はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層4は、例えば基板1の上に形成された前記発光層3を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。
- [0167] 塗布法を採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

- [0168] 前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル(Cz-TPD)を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA(4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。
- [0169] 次に、この発明に係る発光素子の第2の例を図に示す。図2は、発光素子である多層型有機EL素子の断面を示す説明図である。
- [0170] 図2に示すように、この発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a, 3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。
- [0171] 基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された発光素子Aにおけるのと、同様である。
- [0172] 図2に示される発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aは発光化合物を蒸着してなる蒸着膜である。発光層3bは、ホスト材料的な機能を有する層である。
- [0173] 前記ホール輸送層5に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。
- [0174] 前記電子輸送層6に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、並びに2, 5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯

体(Alq3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

- [0175] 図2における発光素子Bでは、電子輸送層6はAlq3を含有する。
- [0176] 各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。
- [0177] 図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様に作用し、発光する。したがって、図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様の用途を有する。
- [0178] 図3に、この発明に係る発光素子の第3の例を示す。図3は、多層型有機EL素子である発光素子の断面を示す説明図である。
- [0179] 図3に示される発光素子Cは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層8及び電極層4をこの順に積層してなる。
- [0180] この図3に示す発光素子Cは前記発光素子Bと同様である。
- [0181] 図4に発光素子の他の例を示す。この図4に示す発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。
- [0182] 前記図1〜4に示される発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係る青色発光ポリマー含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子(例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る青色発光ポリマー及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子)、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係る青色発光ポリマーと電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子(例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る青色発光ポリマー及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子)、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明に係る青赤色発光ポリマー含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。
- [0183] 前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、

ルブレンとAlq3とが含有されているのが好ましい。

- [0184] この発明に係る青色発光ポリマーを利用した青色発光素子、又は赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光ポリマーを利用した白色発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

実施例

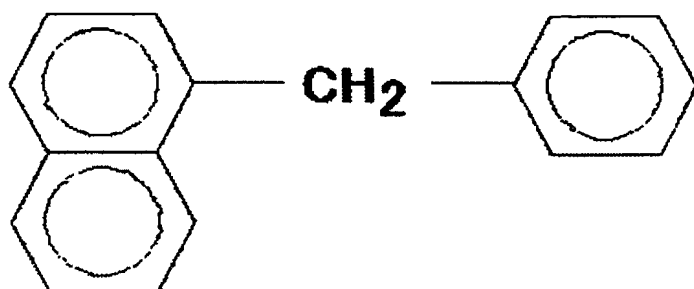
- [0185] (実施例1) 青色発光ポリマーの合成

<脱ハロゲン化水素反応>

2L三口フラスコに、ナフタレン100g、塩化ベンジル148.14gおよび亜鉛40.82gを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、ウォーターバスで90℃に加熱し、攪拌しながら1.5時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、ベンゼンを用いて抽出分離を4回行い(1回当りのベンゼン使用量は、375mlであった。)、水洗を4回行った後、濾過した。次いで、濾過して得られた固形状物を2Lのベンゼンに溶解させ、この溶液をエバポレーターを用いて、80℃で1時間、真空蒸留した。蒸留後、濃縮液にエタノールを加え、さらに、60℃に加熱、放冷後、この溶液を濾過して、白色の結晶62.38gを得た。

- [0186] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図5に、IRスペクトルチャートを図6に示す。これより、得られた結晶は、以下の式(20)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0187] [化32]



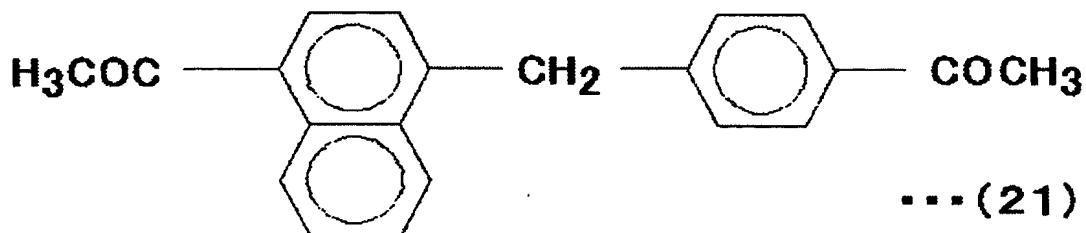
... (20)

[0188] <アセチル化>

1L三口フラスコに、脱ハロゲン化水素反応で得られた化合物32. 55g、塩化アセチル116. 35g、塩化アルミニウム197. 7gおよび二硫化炭素167mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、ウォーターバスで35℃に加熱し、攪拌しながら2. 5時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、この溶液にクロロホルムを加え、抽出分離を3回行い(1回当りのクロロホルム使用量は、80mlであった。)、水洗を4回行った後、溶媒を留去し、乾燥させて固形物を得た。この固形物を75mlのジオキサンに溶解させ、濾過した。さらに、濾過して得られた固形物をジオキサンおよび石油エーテルの混合溶媒に溶解させた後、乾固させて、黄色の結晶26. 77gを得た。

[0189] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図7に、IRスペクトルチャートを図8に示す。これより、得られた結晶は、以下の式(21)で表される構造を有する化合物であると同定した。

[0190] [化33]



... (21)

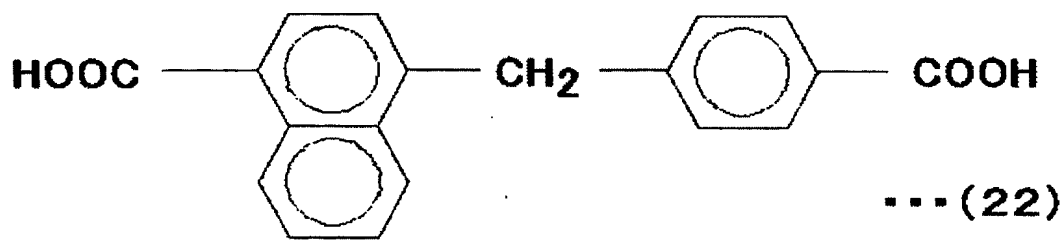
[0191] <酸化・加水分解>

2L三口フラスコに、アセチル化して得られた化合物26. 77gおよびメタノール40

0mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、ウォーターバスで65℃まで、段階的に加熱し、さらに、加熱中に0.7mol/Lの次亜塩素酸ナトリウム水溶液を少量ずつ添加し(総添加量は、500mlであった。)、攪拌しながら65℃で2時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷した。放冷後、濾過し、得られた固形物を、水洗し、さらに、250mlのメタノールで洗浄した後、乾燥させて白色の結晶21.44gを得た。

[0192] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図9に、IRスペクトルチャートを図10に示す。これより、得られた結晶は、以下の式(22)で表される構造を有するジカルボン酸化合物であると同定した。

[0193] [化34]

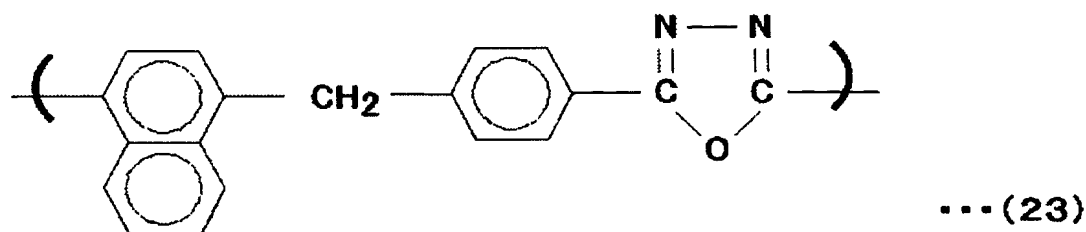


[0194] <重縮合>

2L三口フラスコに、酸化・加水分解して得られたジカルボン酸化合物3.0g、ポリりん酸49gおよび硫酸ヒドラジン1.27gを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、オイルバスで120℃に加熱し、攪拌しながら6.5時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、その後、DMACでソックスレー抽出を行った。次いで、得られた濃縮液を濾過、乾固して、曳糸性を有する薄膜を得た。

[0195] 得られた薄膜のNMRスペクトルチャートを図11に、IRスペクトルチャートを図12に示す。これより、得られた薄膜は、以下の式(23)で表される構造を有するポリマーであると同定した。

[0196] [化35]



[0197] 得られた薄膜を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図13に示す。

[0198] 測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	380nm
蛍光終了波長	700nm
スキャンスピード	2400nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	2.5nm
ホトマル電圧	700V

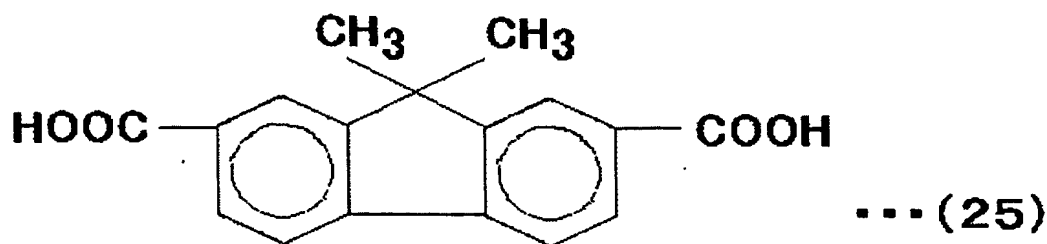
図13から、この実施例で得られた薄膜は、400～500nmにピークが現れたことから、この薄膜は、青色を発光することが判った。

[0199] (実施例2) 青色発光ポリマーの合成

<重縮合>

2L三口フラスコに、実施例1における式(22)で示されるジカルボン酸化合物1.0g、下記式(25)で示される市販のフルオレン化合物0.92g、硫酸ヒドラジン0.84gおよびポリリン酸60gを入れた。

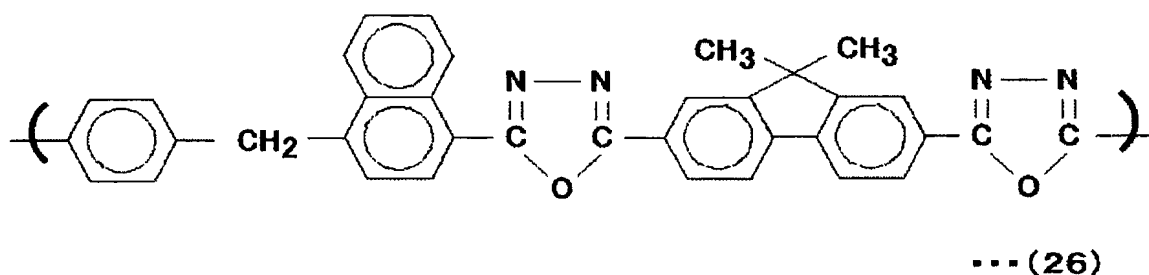
[0200] [化36]



[0201] この三口フラスコ内の溶液を、オイルバスで107℃に加熱し、攪拌しながら48時間反応させた。反応終了後、溶液をpH9の水中に流し落とし、生成した固体のうち白色固体のみを濾過により取り出した。得られた白色固体をDMAC(N, N-ジメチルアセトアミド)150mlに溶解させた溶液を、180℃で12時間かけて加熱還流した。還流後、放冷、濾過し、得られた濾液を真空加熱させ、薄膜を得た。

[0202] 得られた薄膜のIRスペクトルチャートを図14に示す。これより、得られた薄膜は、以下の式(26)で表される構造を有するポリマーであると同定した。

[0203] [化37]



[0204] また、得られた薄膜100mgをDMAC5mlに溶解させて試料液を調製した。この試料液を日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図15に示す。

[0205] 図15から、この実施例で得られた薄膜は、400～450nmにピークが現れたことから、この薄膜は、青色を発光することが判った。

産業上の利用可能性

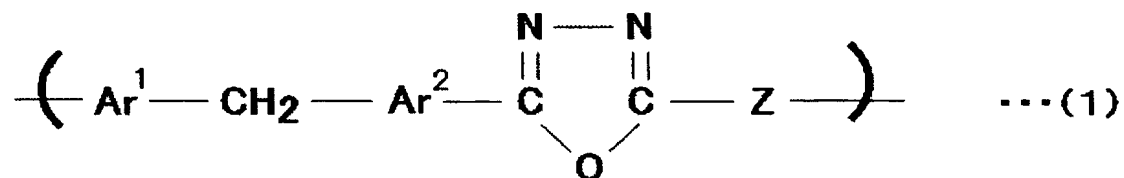
[0206] 本発明により、高い発光輝度を確保でき、長時間にわたる発光を実現することができる青色発光ポリマー、その製造方法およびそれを利用した発光素子を提供すること

ができる。

請求の範囲

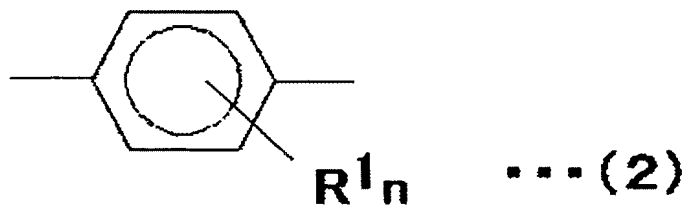
- [1] 以下の一般式(1)で示される繰り返し単位からなることを特徴とする青色発光ポリマー。

[化1]



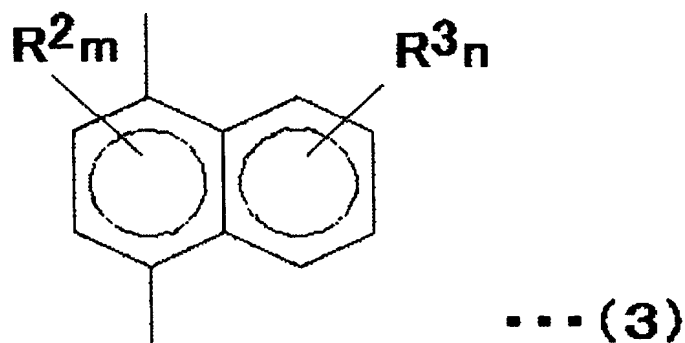
(ただし、式中、 Ar^1 および Ar^2 は、以下の一般式(2)～(5)で示される基を示す。また、 Z は、単結合または以下の式(6)で示される基を示す。 Ar^1 および Ar^2 は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

[化2]



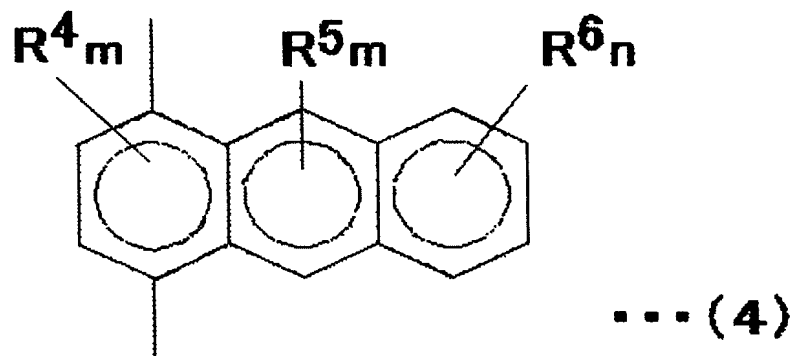
(ただし、式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。また、式中、 n は、1～4の整数を示す。)

[化3]



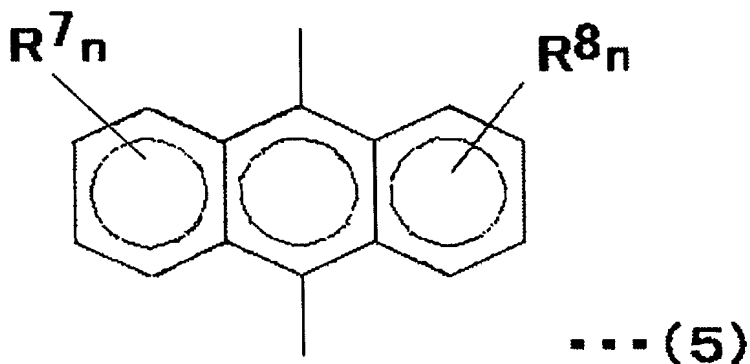
(ただし、式中、 R^2 および R^3 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。前記 R^2 および R^3 は、互いに同一であっても相違していてもよい。また、式中、 m は、1または2の整数を、 n は、前記と同様の意味を示す。)

[化4]



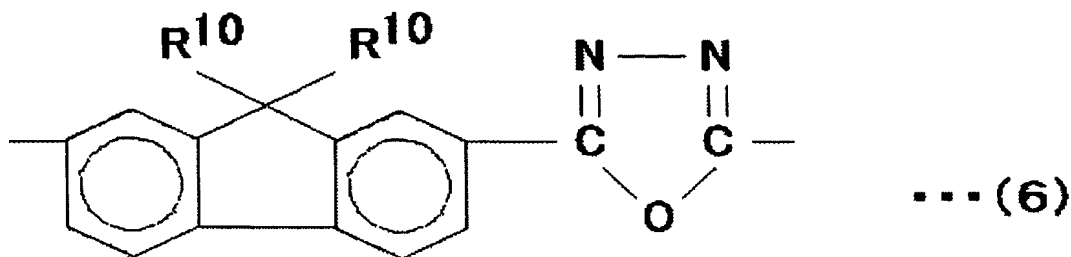
(ただし、式中、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。前記 R^4 、 R^5 および R^6 は、互いに同一であっても相違していてもよい。また、式中、 m および n は、前記と同様の意味を示す。)

[化5]



(ただし、式中、 R^7 および R^8 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～14のアリール基を示す。前記 R^7 および R^8 は、互いに同一であっても相違していてもよい。また、式中、 n は、前記と同様の意味を示す。)

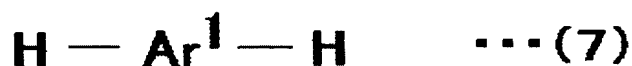
[化6]



(ただし、式中 R^{10} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。前記 R^{10} は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

- [2] 以下の式(7)で示される芳香族環式化合物と以下の式(8)で示される芳香族ハロゲン化合物とを脱ハロゲン化水素反応して得られる化合物を、アセチル化し、次いで、酸化して得た化合物を加水分解して得られる以下の式(9)で示されるジカルボン酸化合物とヒドラジニウム塩とを反応させて重縮合させることを特徴とする前記一般式(1)で示される繰り返し単位からなる青色発光ポリマーの製造方法。

[化7]



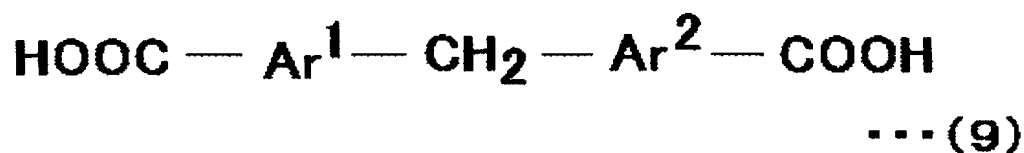
(ただし、式中、 Ar^1 は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示す。)

[化8]



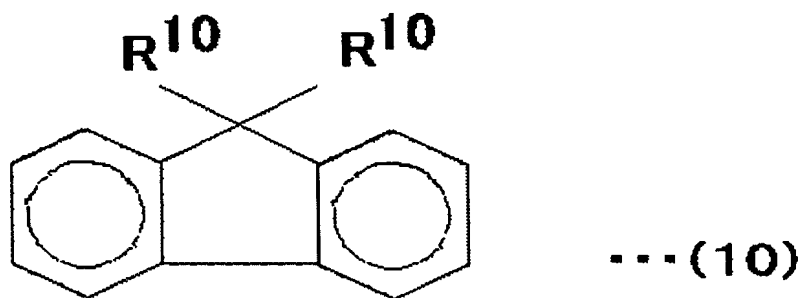
(ただし、式中、 Ar^2 は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示し、Xは、ハロゲン原子を示す。)

[化9]



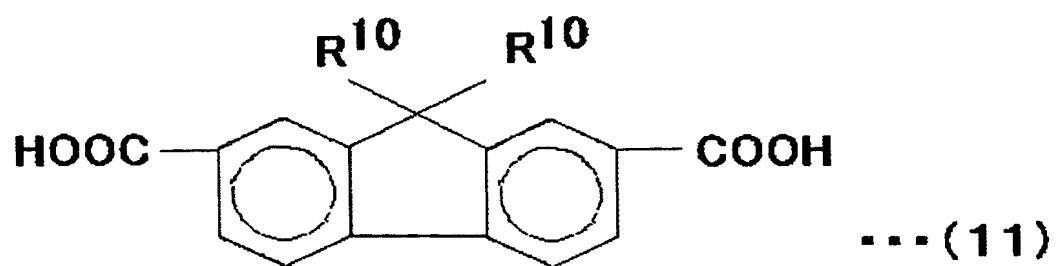
- [3] 以下の式(10)で示されるフルオレン化合物をアセチル化し、次いで、酸化して得た化合物を加水分解して得られる以下の式(11)で示される化合物と前記式(9)で示される化合物とを、ヒドラジニウム塩の存在下で反応させて縮重合させることを特徴とする前記一般式(1)に記載の青色発光ポリマーの製造方法。

[化10]



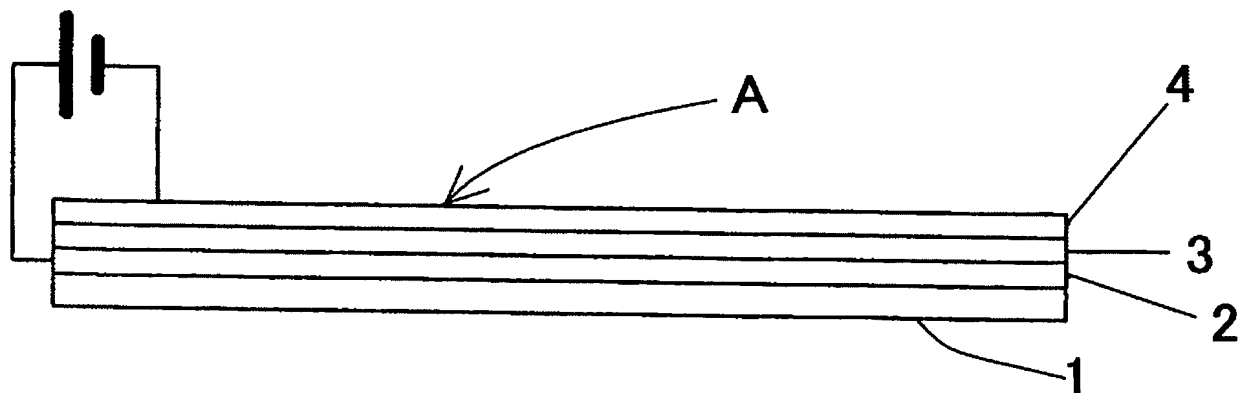
(ただし、式中 R^{10} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。前記 R^{10} は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

[化11]

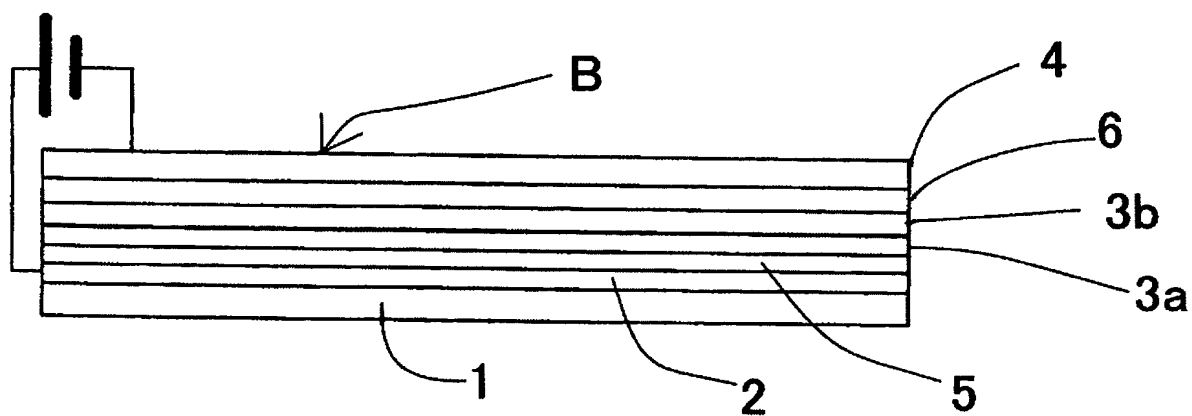


- [4] 一対の電極間に、前記一般式(1)で示される繰り返し単位からなる青色発光ポリマーを含有する発光層を有してなることを特徴とする発光素子。

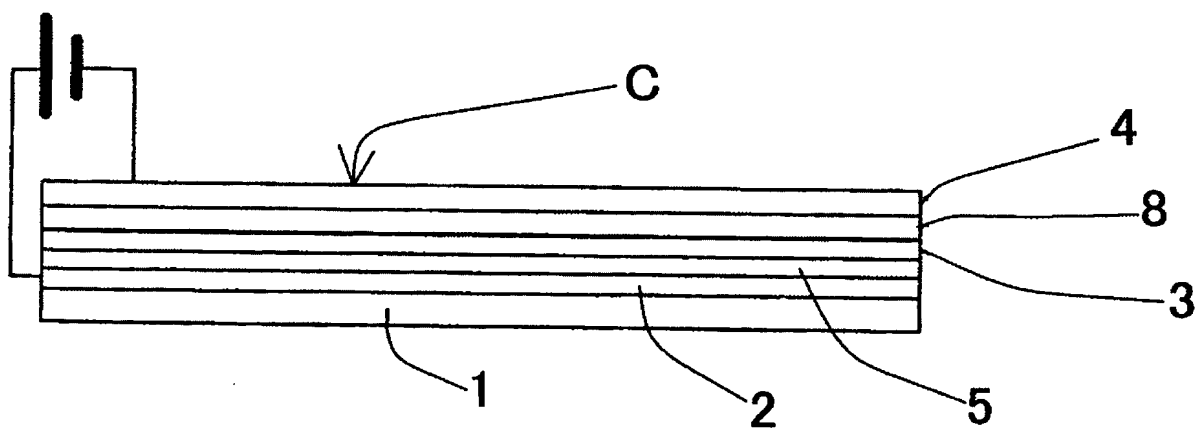
[図1]



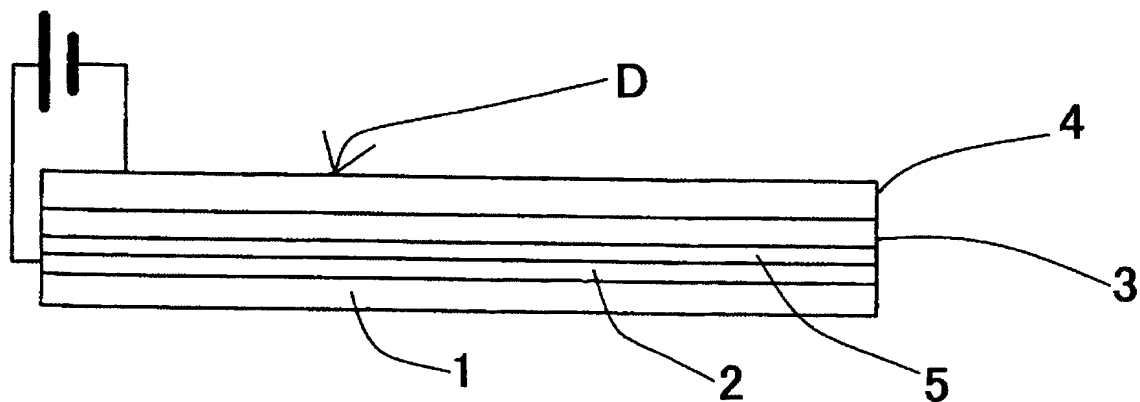
[図2]



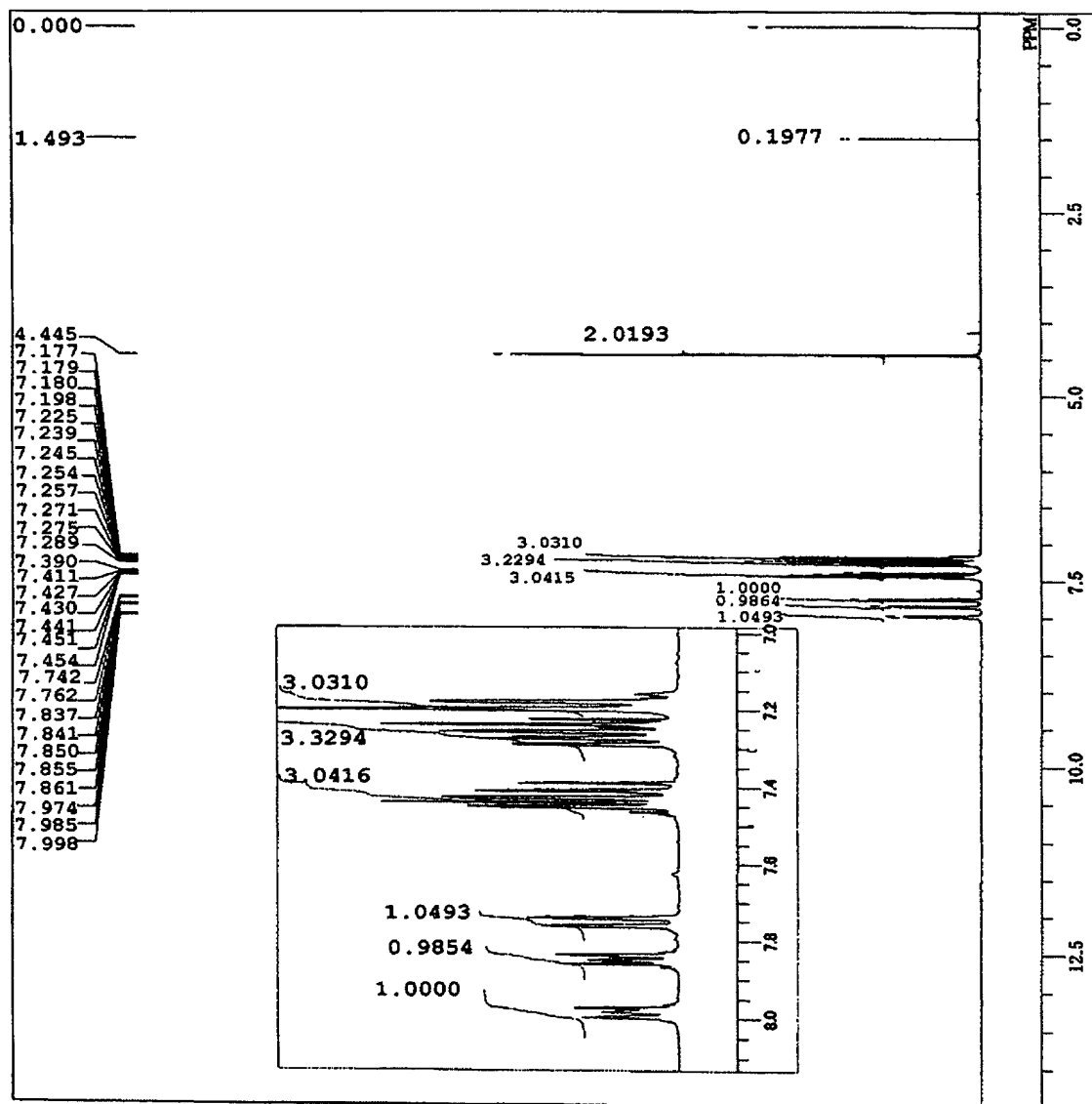
[図3]



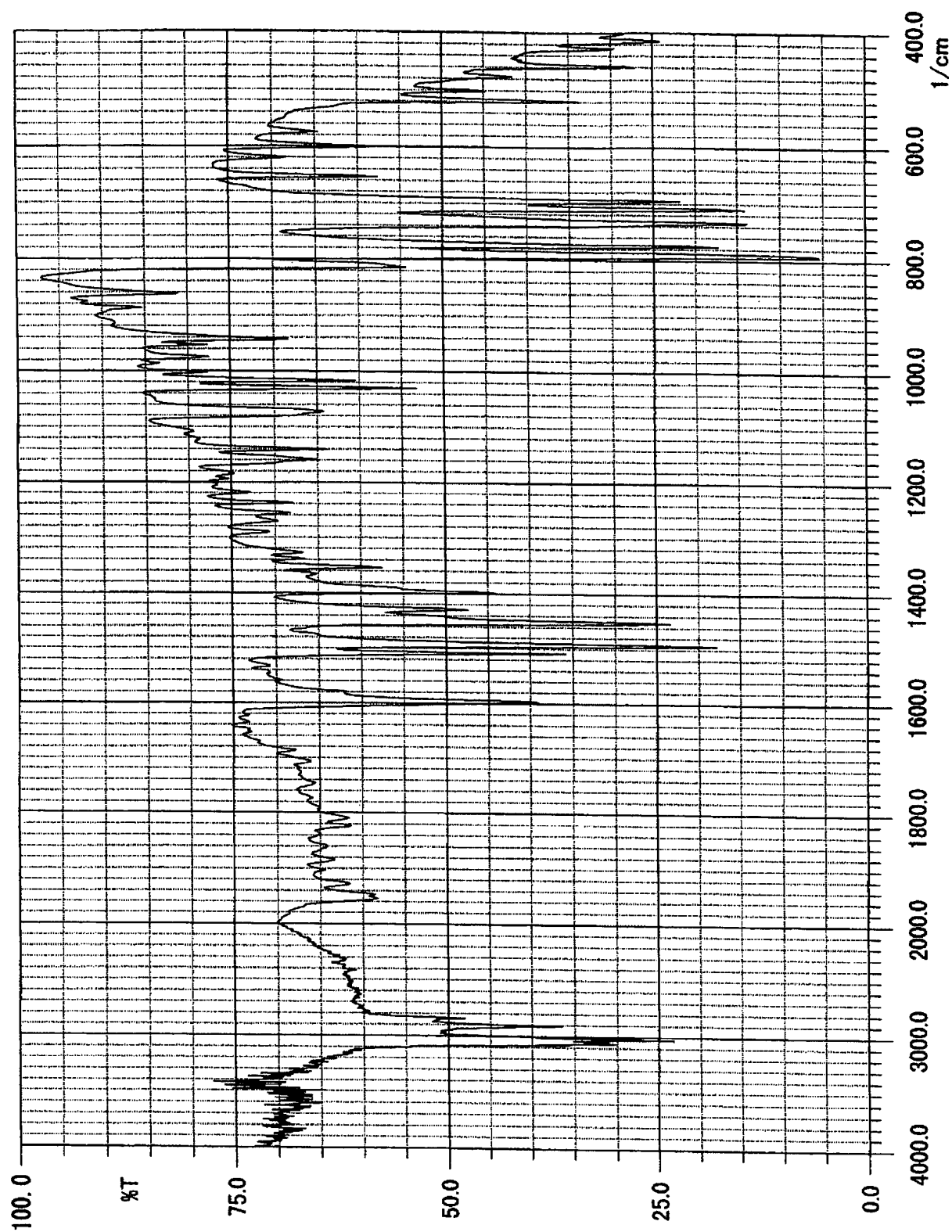
[図4]



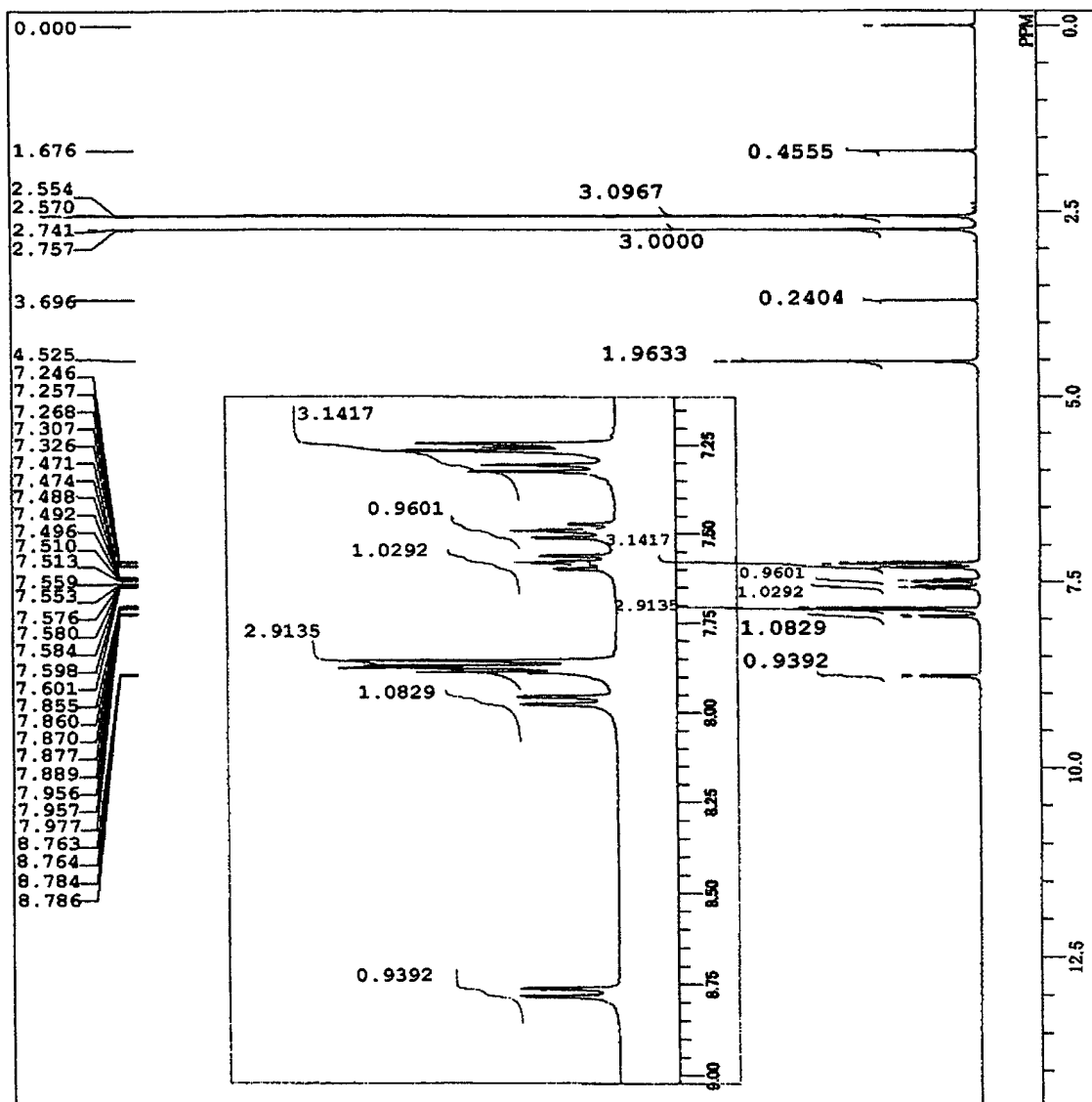
[図5]



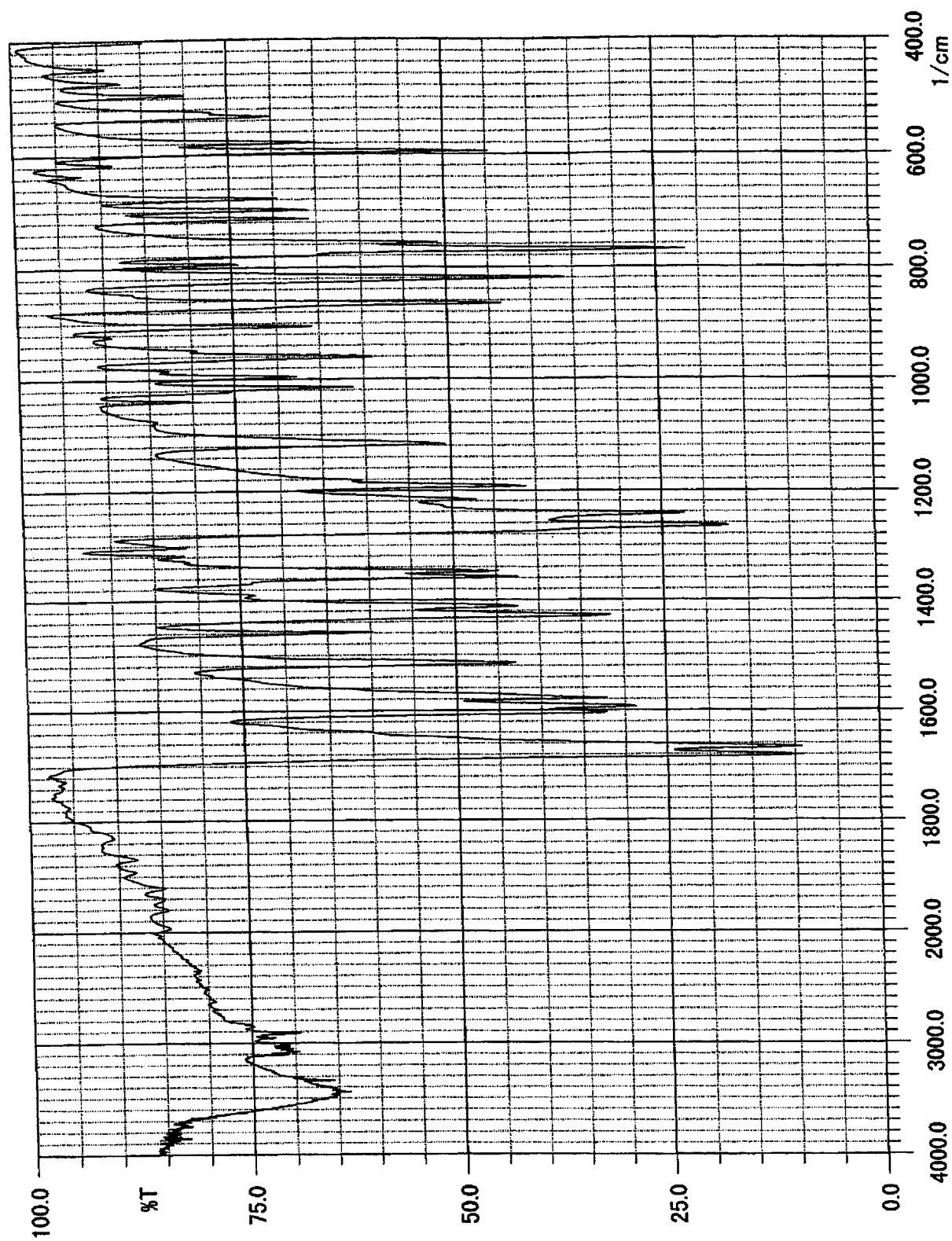
[図6]



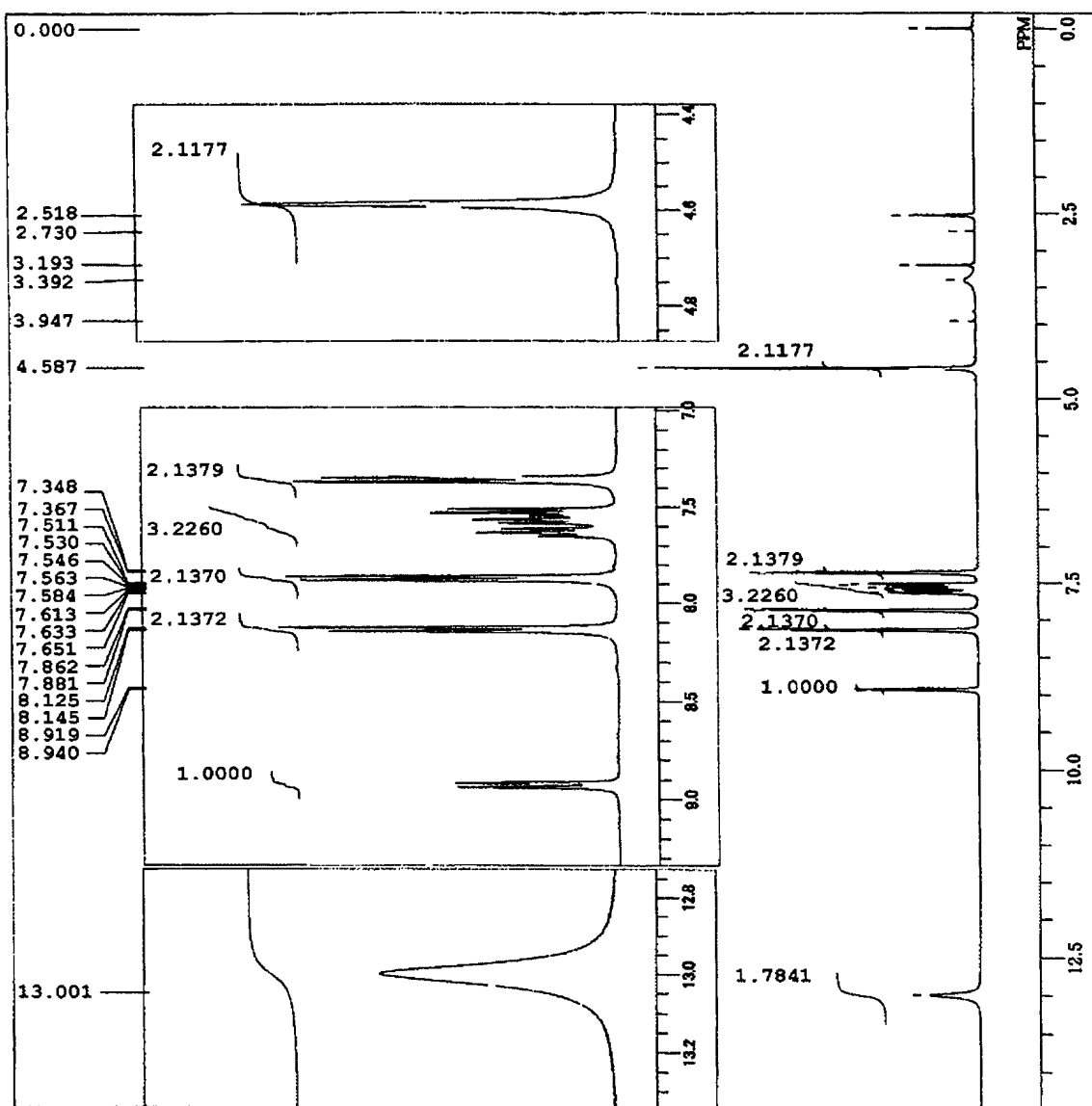
[図7]



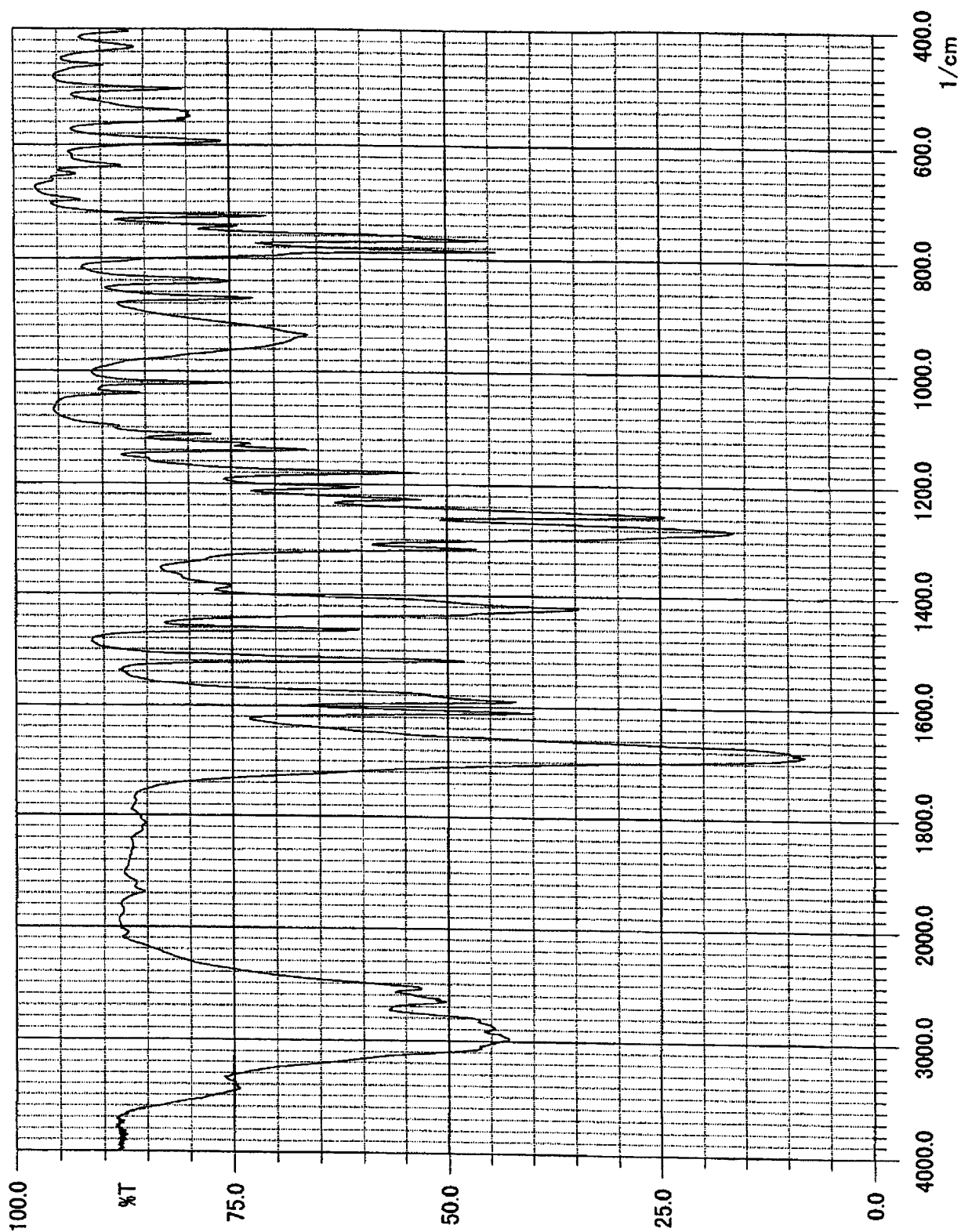
[図8]



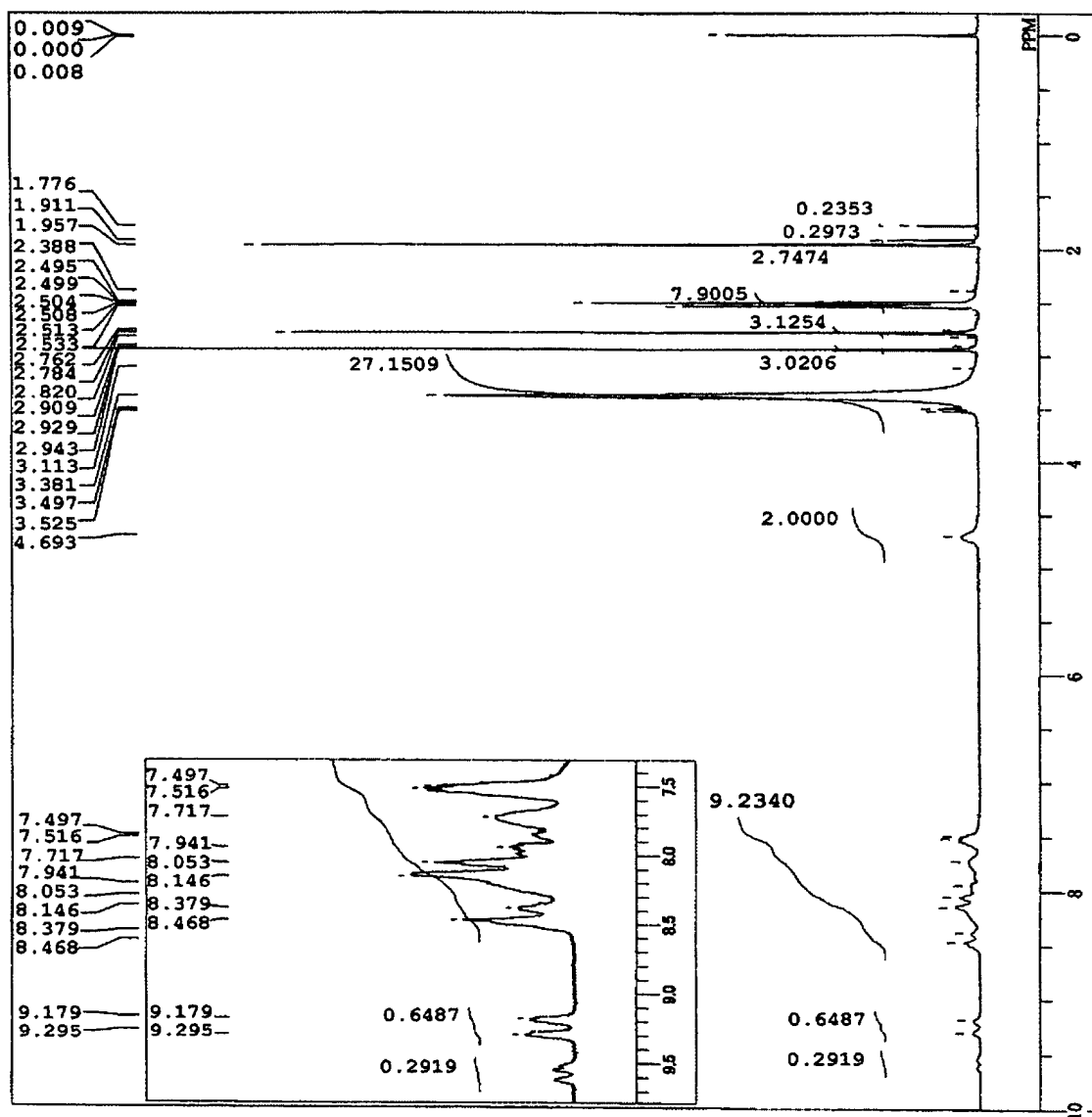
[図9]



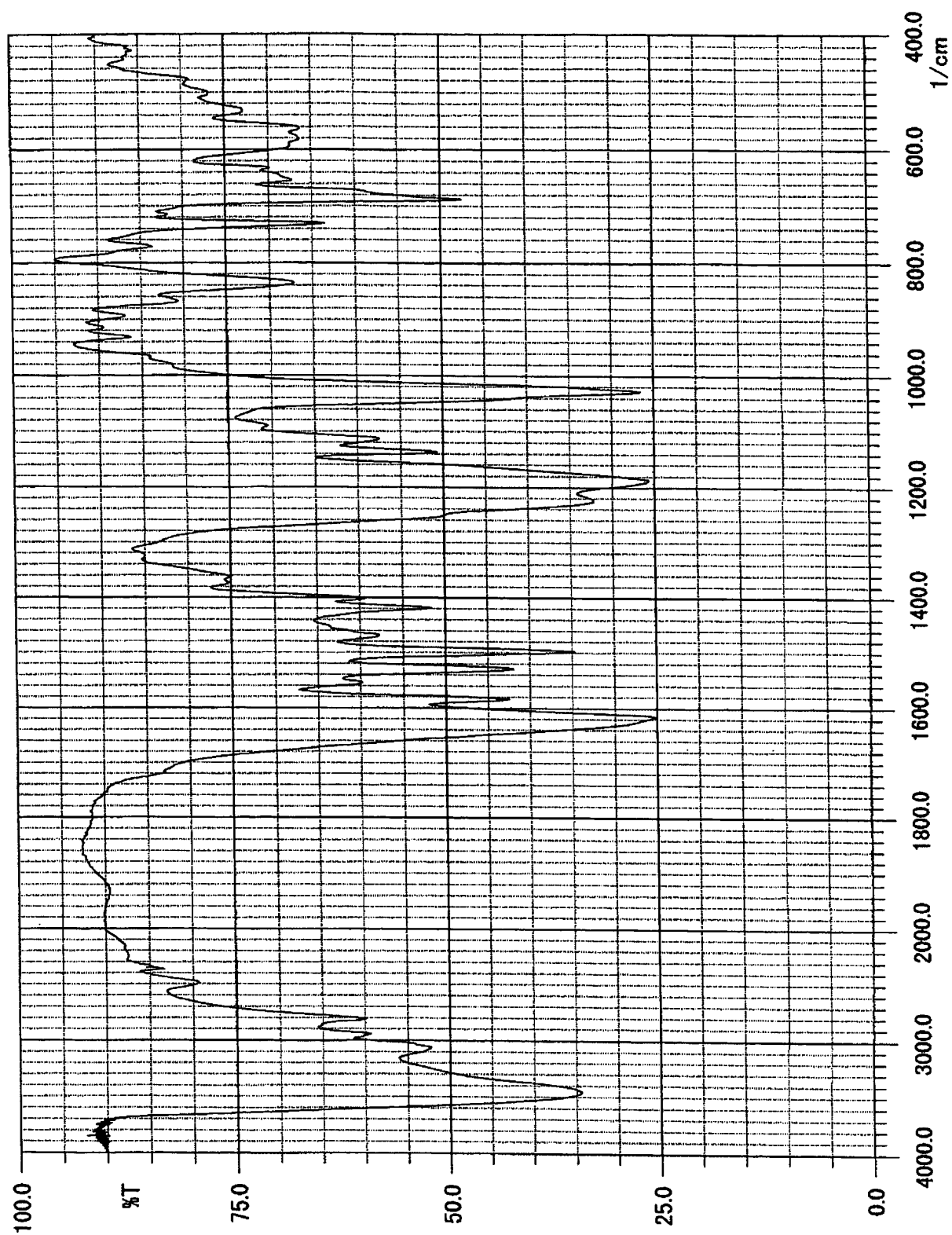
[図10]



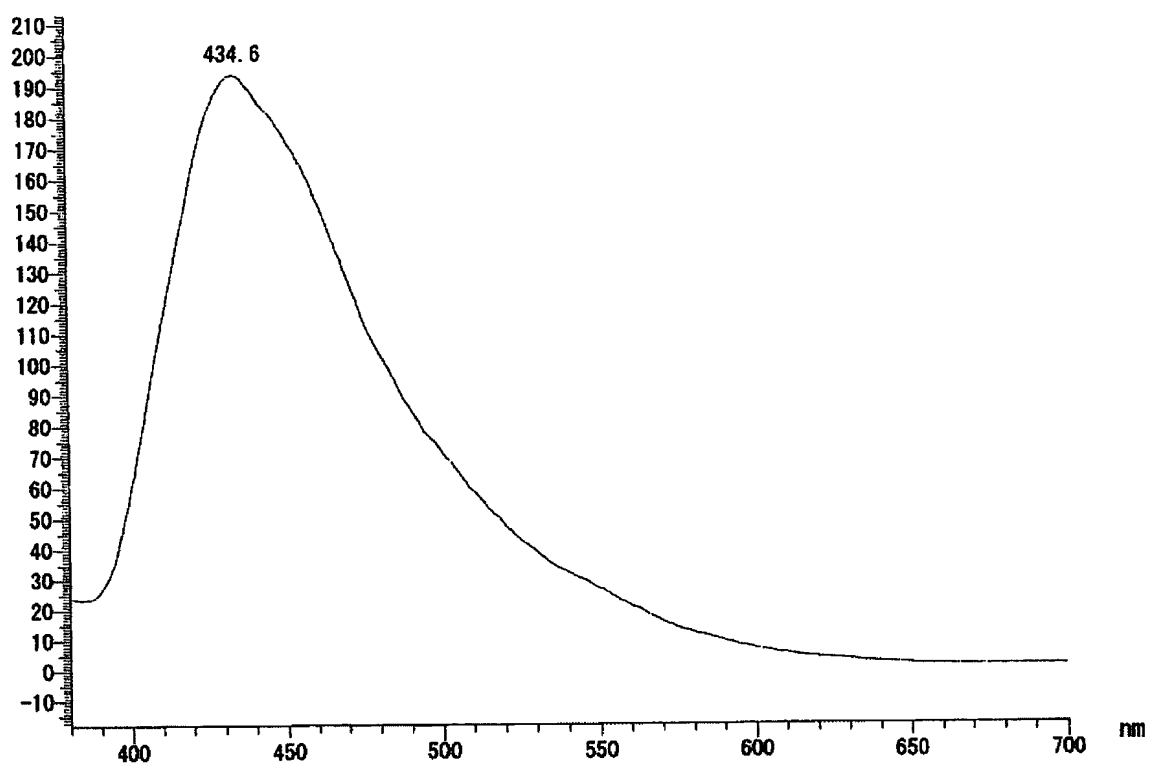
[図11]



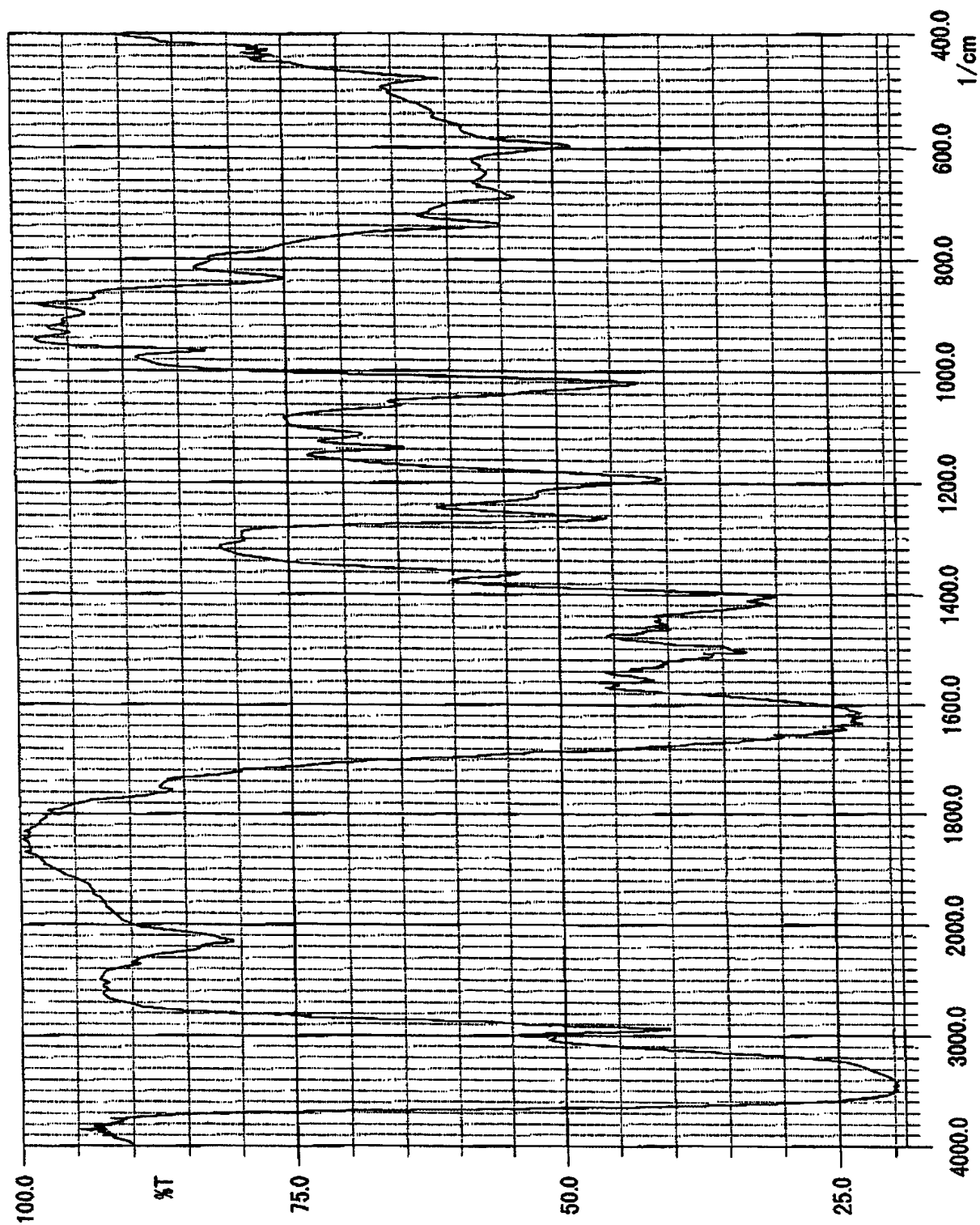
[図12]



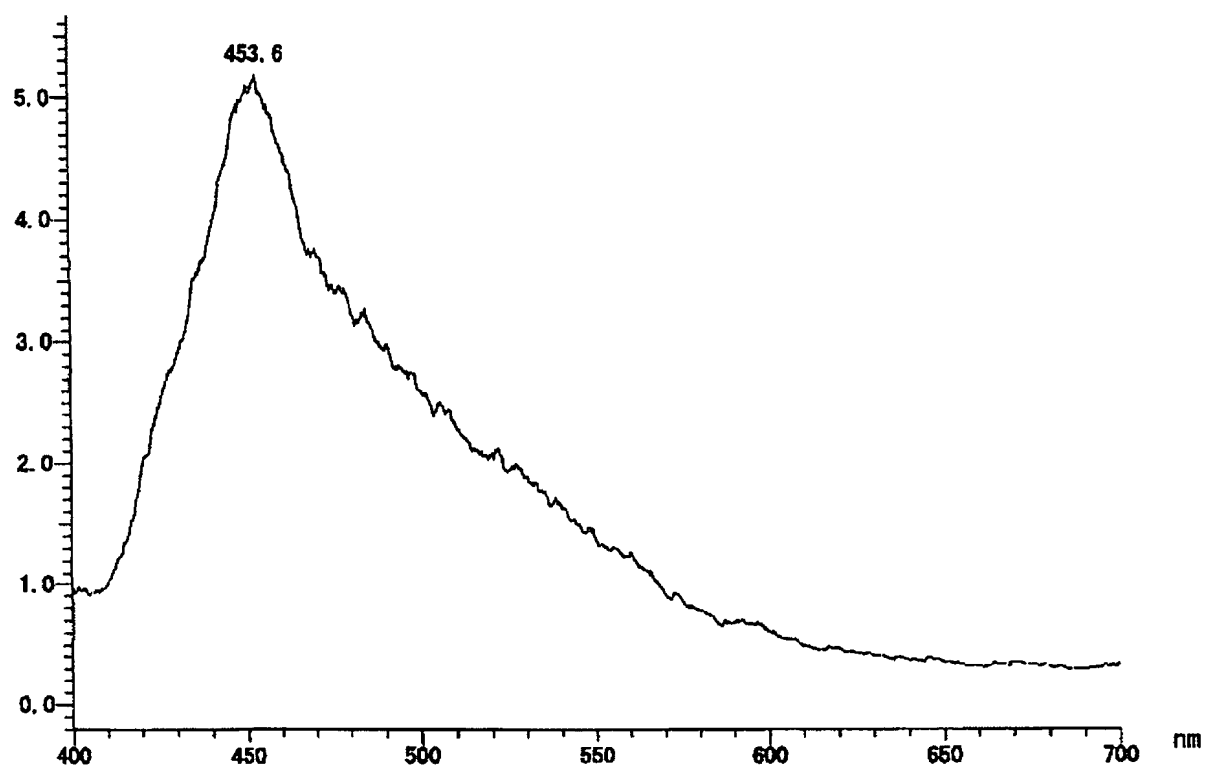
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G73/08, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G73/00-73/26, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/77203 A2 (UNIAX CORP.), 18 October, 2001 (18.10.01), Abstract; claims & EP 1274760 A2 & JP 2003-530476 A	1-4
A	JP 2003-64003 A (Korea Institute of Science and Technology), 05 March, 2003 (05.03.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0044] to [0046], [0056], [0058]; examples & US 2003-91859 A1 & KR 2002-88937 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 July, 2004 (14.07.04)Date of mailing of the international search report
03 August, 2004 (03.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008872

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-524596 A (Fraunhofer-Gesellschaft zur Forderung der angewandten Forschung e.V.), 06 August, 2002 (06.08.02), Claims; Par. No. [0001]; examples & WO 00/14144 A1 & EP 1109851 A1 & US 6476184 B1	1-4
A	JP 11-228692 A (JSR Corp.), 24 August, 1999 (24.08.99), Abstract; Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-4
A	JP 11-124573 A (Samsung Display Devices Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims; Par. Nos. [0001] to [0003]; examples & GB 2328212 A & US 6124046 A & KR 99-15978 A	1-4
A	JP 8-148281 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 07 June, 1996 (07.06.96), Full text & EP 702505 A2 & US 6143433 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/08, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/77203 A2 (UNIX CORPORATION) 2001. 10. 18, 要約, 特許請求の範囲 & EP 1 274 760 A2 & JP 2003-530476 A	1-4
A	JP 2003-64003 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー) 2003. 03. 05, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0044】~【0046】, 【0056】, 【0058】, 実施例 & US 2003-91859 A1 & KR 2002-88937 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 2004

国際調査報告の発送日

03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

8830

電話番号 03-3581-1101 内線 6829

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-524596 A (フラウンホーファー・ゲゼルシャフト・ツアー・ヒュールデルンク・ダー・アングヴァンテン・フォルシュング・エー. ファウ.) 2002. 08. 06, 特許請求の範囲, 【0001】, 実施例 & WO 00/14144 A1 & EP 1109851 A1 & US 6476184 B 1	1-4
A	J P 11-228692 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 08. 24, 要約, 特許請求の範囲, 【0001】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 11-124573 A (サムソン ディスプレイ デヴァイシズ カンパニー リミテッド) 1999. 05. 11, 特許請求の範囲, 【0001】~【0003】, 実施例 & GB 2328212 A & US 6124046 A & KR 99-15978 A	1-4
A	J P 8-148281 A (三井石油化学工業株式会社) 1996. 06. 07, 全文 & EP 702505 A2 & US 6143433 A	1-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.